ANALYTICA CHIMICA ACTA

VOL. 7 (1952)

ANALYTICA CHIMICA ACTA

International monthly dealing with every branch of analytical chemistry
Revue mensuelle internationale consacrée à tous les domaines de la chimie analytique
Internationale Monatsschrift für alle Gebiete der analytischen Chemie

Organe Officiel de la Section de Chimie Analytique de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée

Appointed to publish the official communications issued by the Section of Analytical Chemistry of the International Union of Pure and Applied Chemistry

Editor

PAUL-E. WENGER *(Geneva)*

Assistant Editors

F. BURRIEL-MARTI, *Madrid*
G. CHARLOT, *Paris*
S. CLAESSON, *Upsala*
C. DUVAL, *Paris*
F. FEIGL, *Rio de Janeiro*
L. V. FLAMACHE, *Bruxelles*
R. FLATT, *Lausanne*
J. GILLIS, *Gand*
T. P. HILDITCH, *Liverpool*
M. JEAN, *Paris*
E. LECLERC, *Liège*
C. J. VAN NIEUWENBURG, *Delft*
A. OKÁČ *Brno*
H. A. J. PIETERS, *Geleen*
N. STRAFFORD, *Manchester*
A. TISELIUS, *Upsala*
F. WOKES, *London*
J. H. YOE, *Charlottesville*

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

AMSTERDAM
LONDON

HOUSTON (Texas)
NEW YORK

Anal. Chim. Acta, Vol. 7 (1952) p. 1 — 602

Reprinted in The Netherlands by
EXCELSIOR'S PHOTO-OFFSET, THE HAGUE

INTRODUCTION À L'ÉTUDE DES SELS BASIQUES INSOLUBLES I. GÉNÉRALITÉS SUR LA DÉFINITION ET L'ÉTUDE DES SELS BASIQUES. DÉTERMINATION DE L'INDICE DE BASICITÉ D'UN SEL BASIQUE INSOLUBLE

par

MAX GELOSO ET PIERRE DESCHAMPS

Laboratoire d'Enseignement de Chimie, Faculté des Sciences de Paris (France)

I. INTRODUCTION

L'addition d'alcali à la solution de certains sels tels que les sels de cuivre, nickel, cobalt, manganèse, fer, etc ... provoque la formation d'un précipité qui, en première approximation, peut être considéré comme un hydroxyde insoluble $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ ... etc.

Le mécanisme de la formation de ces hydroxydes est relativement simple et il est possible de prévoir théoriquement l'allure de la courbe représentative (pH en fonction des équivalents d'alcali).

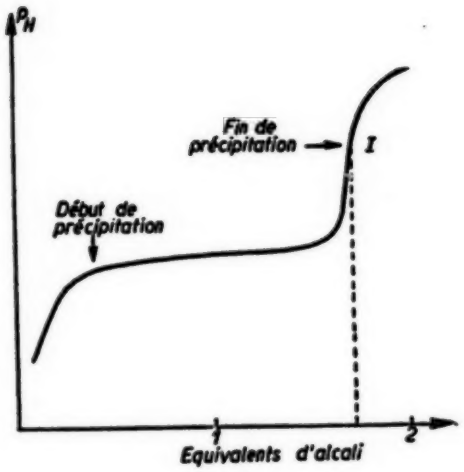


Fig. 1

Dès les premières additions d'alcali, le pH de la solution augmente, la courbe monte (Fig. 1). Les ions OH^- introduits ont servi à faire rétrograder l'hydrolyse acide due à la dissolution du sel. Au cours de cette période, la solution doit rester limpide.

Lorsque le pH de précipitation $(pH)_P$ est atteint, la courbe s'infléchit et un trouble apparaît au sein de la liqueur.

Ce pH peut se calculer si l'on connait le produit de solubilité de l'hydroxyde:

Soit $A^{-2}=B^{+2}$ le sel étudié, susceptible de fournir un hydroxyde $B(OH)_2$ et soit PS_H le produit de solubilité de cet hydroxyde

$$[B^{+2}]\ [OH^-]^2 = PS_H$$

Les symboles entre crochets représentant les activités des ions correspondants.

Bibliographie p. 14.

Dès que l'activité des ions OH^- atteint la valeur qui satisfait à la relation précédente, le précipité apparaît. Cette relation peut évidemment se mettre sous la forme

$$\frac{[B^{+2}]}{[H^+]^2} = \frac{PS_H}{K_e^2}$$

où K_e est la constante d'ionisation de l'eau.

Cette relation montre que pour une concentration donnée du sel et à température fixe, le pH de précipitation est nettement déterminé.

L'addition ultérieure d'alcali (ions OH^-) est en majeure partie utilisée à la précipitation des ions B^{+2}. Cependant, à mesure que diminue la concentration de ces ions, le pH augmente de façon que le produit ionique demeure constant. Ceci se traduit par un pseudo palier faiblement incliné sur l'axe des abscisses.

Vers la fin de la réaction, le pH croît rapidement, la courbe remonte. L'action de l'alcali est alors comparable à celle qu'aurait ce réactif dans l'eau pure: augmentation de l'alcalinité de la solution.

Le point d'inflexion I représente approximativement le terme de la précipitation.

Expérimentalement, en prenant le pH de la solution après chaque addition d'alcali, il a été possible d'établir des courbes plus ou moins semblables à la courbe théorique. Les recherches, effectuées en particulier par BRITTON[1] ont permis plusieurs constatations d'ordre général.

a) le pH de début de précipitation varie avec la concentration primitive du sel, et augmente quand cette concentration diminue.

b) le pH de début de précipitation, pour une activité initiale déterminée, est une grandeur caractéristique du sel et peut servir à le définir. Il est en conséquence possible de songer à une séparation, au moins qualitative, des différents hydroxydes, par précipitation fractionnée.

c) le terme de la réaction se trouve souvent atteint avant que la quantité stoechiométrique d'alcali ait été ajoutée.

C'est ainsi que les résultats suivants ont été observés sur des sels dont la concentration moléculaire initiale était 0.025 *M*.

Sels	SO_4Fe	Cl_2Ni	Cl_2Co	Cl_2Mn	SO_4Mg
pH début de précipitation	5.77	6.81	6.92	8.85	10.61
Equivalents NaOH fin de précipitation	1.71	1.66	1.75	1.93	1.64

Bibliographie p. 14.

II. COMPOSÉS D'ADSORPTION OU SELS BASIQUES

De ces premières recherches, il résulte que le sel n'est pas entièrement transformé en hydroxyde. Soit alors ε la fraction ayant échappé à la réaction. La phase solide répond à la formule générale:

$$B(OH)_2,\ \varepsilon AB$$

Nous aurions par exemple:

$$\frac{1.75}{2}\ Co(OH)_2,\ \frac{0.25}{2}\ Cl_2Co \qquad \text{ou encore}$$

$$Co(OH)_2,\ 0.14\ Cl_2Co\ .$$

Une telle formule peut s'interpréter de deux façons différentes. Elle répond:

a) soit à la constitution d'un composé d'adsorption

b) soit à un sel basique, un mélange de sels basiques ou encore d'un hydroxyde et d'un sel basique.

C'est la première hypothèse qui est admise par LACROIX[2] pour expliquer la précipitation des sels d'aluminium par l'hydroxyde de sodium. Les micelles d'hydroxyde adsorberaient sélectivement, en milieu acide, des ions Al^{+3}, $Al(OH)^{+2}$, ... qui les chargent positivement, l'ensemble étant rendu neutre par attraction électrostatique d'anions (SO_4^{-2}, Cl^-, OH^- ...). A chaque pH s'établirait un équilibre statistique, résultant d'échanges continuels entre la solution et les micelles.

Des résultats obtenus par l'un de nous[3] semblent, au premier abord, confirmer cette interprétation. On constate en effet, que par précipitation totale d'un sel de cuivre par l'hydroxyde de sodium, la valeur de ε varie avec la concentration initiale du sel.

Celle-ci augmentant dans la proportion de 1 à 100 environ (1.215 à 100.04 mol. mg/l) passe de 0.22 à 0.33, la constitution du sel obtenu variant entre les formules limites:

$$Cu(OH)_2,\ 0.22\ SO_4Cu \text{ et } Cu(OH)_2,\ 0.33\ SO_4Cu\ .$$

(la dernière formule correspond au sel basique $SO_4Cu,\ 3Cu(OH)_2$).

Cependant, si au lieu de verser l'hydroxyde de sodium jusqu'à fin de réaction, on l'introduit par fractions successives et qu'on analyse chaque fois le précipité formé après l'avoir soigneusement essoré, on constate que ce précipité conserve une constitution constante quelle que soit la valeur de la fraction alcaline introduite et à condition toutefois de rester en deçà de la précipitation totale (ne pas dépasser par exemple, 1.5 équivalents de NaOH). La constitution du précipité répond alors au sel tribasique.

Il y a là une contradiction apparente qui peut s'expliquer dans la seconde hypothèse de la formation de sels basiques.

Les premières gouttes d'hydroxyde de sodium versées dans la solution de cuivre créent, en chaque point d'impact, un milieu très alcalin. En chacun de

Bibliographie p. 14.

ces points se forme de l'hydroxyde, par exemple, $Cu(OH)_2$. Au moment de la diffusion cet hydroxyde réagit sur la solution et le transforme, par réaction hétérogène, en sel tri. En fin de précipitation, lorsque la concentration du sel de cuivre est devenu très faible, la réaction est lente ou même ne se produit plus.

On conçoit alors:

— que la composition globale du précipité ne corresponde pas à une formule simple

— que cette formule varie avec la concentration initiale du sel soluble

— que le précipité formé évolue avec le temps et ne soit en équilibre que si on l'a laissé „vieillir" suffisamment.

A l'appui de cette interprétation un certain nombre de faits expérimentaux peuvent être cités, qui se rapportent en général au cas des cations bivalents et des précipités peu solubles d'aspect cristallin.

1. en utilisant la méthode des isothermes de solubilité et celle des restes, qui dans ce domaine offre certainement la sécurité la plus grande, de nombreux sels basiques de composition nettement définie ont pu être décrits[4].

2. Les diagrammes X ont conduit à des résultats analogues. En particulier CHAMPETIER[5] a reconnu ainsi l'existence du sulfate de cuivre tribasique.

3. L'étude potentiométrique ou conductimétrique de la précipitation des sels de cuivre par un hydroxyde alcalin révèle l'existence de points singuliers, de cassures, dans les courbes représentatives qui se situent tous sur une même ordonnée à condition que l'équilibre soit atteint et quelle que soit la concentration initiale. Ceci ne peut s'interpréter dans l'hypothèse de composés d'adsorption.

Il n'en est pas moins vrai que des phénomènes secondaires (complexes, adsorption . . .) peuvent intervenir surtout dans le cas des oxydes gélatineux, qui troublent considérablement la réaction et rendent son interprétation très difficile.

III. SUR LA DÉFINITION DES SELS BASIQUES

Il convient alors de définir ce que nous entendons pas sels basiques.

Indépendamment de toute considération de structure on entend par sel basique, tout sel formé à partir d'une quantité d'hydroxyde métallique supérieure à celle exigée pour saturer l'acide correspondant.

On peut encore définir un sel basique par le rapport $\frac{\text{cation}}{\text{anion}}$. Sera considéré comme sel basique, tout sel pour lequel ce rapport est supérieur à celui du sel neutre, ce rapport n'étant pas susceptible de variations continues. Ainsi, pour les sulfates basiques de cuivre

$$\frac{Cu}{SO_4} = \frac{2}{1}; \frac{3}{1} \text{ ou } \frac{4}{1}$$

pour les nitrates basiques de plomb

$$\frac{Pb}{(NO_3)_2} = \frac{2}{2} \text{ ou } \frac{4}{2}$$

Bibliographie p. 14.

Ces définitions, la dernière en particulier, semblent ne laisser place à aucune ambiguité.

En général, le nombre de fonctions acides de l'acide générateur est connu et le rapport $\frac{\text{cation}}{\text{anion}}$ indique immédiatement la présence du sel neutre ou d'un sel basique. Il y a cependant des acides dont les dernières fonctions acides, si elles existent, n'ont pu être révélées avec certitude par les méthodes d'investigation habituelles. Dans ce cas, il devient difficile de dire si le sel obtenu est le sel basique d'un acide contenant quelques fonctions acides ou le sel neutre d'un acide qui en renferme un nombre plus grand.

Tel est le cas par exemple d'un périodate d'argent. Avant de tous récents travaux[6] le sel triargentique qui pouvait s'écrire IO_4Ag, Ag_2O était considéré comme un sel basique correspondant à l'acide IO_4H. Il est en réalité le sel neutre du triacide IO_5H_3 et sa formule devient donc IO_5Ag_3.

Dans le cas où les fonctions acides sont déterminées sans ambiguité, on rencontre, comme on vient de le voir, des composés d'origine colloïdale qui peuvent être considérés comme composés d'adsorption. Le rapport $\frac{\text{cation}}{\text{anion}}$ est encore supérieur à celui qui correspond au sel neutre mais il n'est plus fixe et devient susceptible de variation continue.

Dans cette étude, nous nous sommes adressés uniquement à des acides forts, dont le nombre de fonctions acides est connu avec certitude. Nous avons en outre utilisé des cations lourds, correspondant en général à des bases faibles, dont la tendance à former des sels basiques semble actuellement bien établie (HAYEK[7]).

Nous représentons les sels basiques, correspondant à un sel neutre A_zB_ζ par la formule dualistique

$$A_zB_\zeta, x\ B(OH)_z$$

où x est *l'indice de basicité.*

IV. LES MÉTHODES D'ÉTUDE

Que l'on fasse agir sur la solution des bases faibles (méthylamine, ammoniaque, etc.) ou fortes (NaOH, KOH . . .) le précipité formé ne prend pas immédiatement sa constitution définitive. Il réagit sur la solution et cette réaction hétérogène peut être très lente. Il est donc nécessaire de suivre l'évolution du précipité avec le temps, ce qui oblige à un choix judicieux des méthodes d'investigation.

La méthode „des restes" fournit des résultats particulièrement surs. Elle a l'inconvénient toutefois d'exiger des analyses en nombre considérable et ne permet pas l'étude des formes instables.

Bibliographie p. 14.

On peut encore procéder à:

1. *L'analyse des précipités.* Cette technique nécessite la séparation des phases solides et de la phase liquide, ainsi qu'un lavage soigné du précipité. En dehors des causes d'erreurs dues à une hydrolyse toujours possible, cette méthode est particulièrement lente et provoque chaque fois la destruction de l'essai. L'analyse peut être effectuée par voie chimique[4], à l'aide des rayons X[9] ou de la susceptibilité magnétique[10] ... etc.

2. *L'analyse des solutions.* Il est sans doute préférable et certainement plus facile de suivre l'évolution de la solution par des mesures physico-chimiques appropriées. On a alors recours à un dispositif d'analyse thermique[11], à des mesures de conductibilité[12]. La technique la plus fréquemment utilisée en ces dernières années est la détermination colorimétrique[13] ou potentiométrique[14,15] du pH. Elle n'est pas exempte de difficultés. Les mesures colorimétriques sont peu sensibles et ne conviennent pas aux sels colorés. Les méthodes potentiométriques nécessitent un choix des électrodes. On a utilisé l'électrode à quinhydrone[1], qui n'est pas à recommander dans le cas des sels de cuivre par exemple où la quinhydrone s'altère.

L'électrode de tungstène[3,15] n'obéit pas aux lois thermodynamiques et ne permet pas la mesure des pH, les f.e.m. n'étant pas reproductibles en valeur absolue. Quant à l'électrode de verre, elle peut être employée en prenant certaines précautions. Dans le cas des solutions diluées et peu tamponnées, il devient nécessaire d'utiliser une cellule à écoulement analogue à celle décrite par SCHWABE[17]. Bien souvent, en effet, les mesures doivent être effectuées avec une grande précision, de l'ordre de 0.5 mV (0.01 pH).

Connaissant la quantité de base versée et le pH atteint on peut en déduire la formule du sel basique. Cependant pour plus de sécurité, il a paru rationnel à certains auteurs[18] d'étudier la variation de concentration de l'anion au cours de la précipitation. Cette étude se fait par potentiométrie. Afin de déterminer les variations d'activité des ions SO_4^{-2} par exemple, des électrodes de second ordre ont été utilisées telles que:

Amalgane de plomb	Sulfate de plomb	Solution

La technique fera l'objet de deux remarques:

1. Ces électrodes ne fonctionnent pas aussi bien que les électrodes réversibles du premier ordre. En particulier, la solubilité propre du sulfate insoluble (ici SO_4Pb) peut devenir gênante en solutions diluées.

2. La variation de concentration en anions est souvent trop faible pour être évaluée avec quelque précision par une méthode potentiométrique.

Un exemple, calculé sur la formation de sel de cuivre tribasique va nous montrer la validité de cette remarque.

Bibliographie p. 14.

Soit Θ la concentration initiale en sulfate de cuivre; la réaction a lieu suivant l'équation

$$4\ SO_4Cu + 6\ NaOH \rightarrow 3\ Cu(OH)_2,\ SO_4Cu + 3\ SO_4Na_2$$

ou en notations ioniques

$$4\ Cu^{+2} + 4\ SO_4^{-2} + 6\ HO^- \rightarrow 3\ SO_4^{-2}$$

et la concentration en anions passe de Θ à $\frac{3}{4}\Theta$.

La variation correspondante de la f.e.m. sera au total:

$$\frac{0.0002\ T}{2}\ \log\ \frac{\Theta}{\frac{3}{4}\Theta}\quad \text{ou, à } 20°\text{ C: } 3.6\text{ mV.}$$

En remplaçant les concentrations par les activités, cette valeur est réduite encore, et la différence de potentiel entre le début et la fin du titrage ne peut dépasser 1.5 à 2 mV. On conçoit qu'il devienne souvent impossible de déterminer ainsi les accidents de la courbe (Fig. 2).

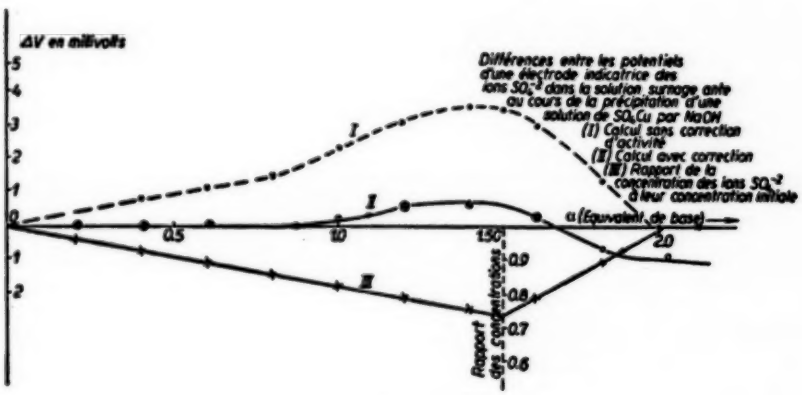


Fig. 2

V. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES — DÉTERMINATION DE L'INDICE DE BASICITÉ PAR MESURES DE DIFFÉRENCE DE pH

Prenons, pour simplifier, l'exemple concret du sulfate de cuivre[20] et admettons qu'il soit susceptible de précipiter sous forme de sel basique d'indice inconnu x:

$$SO_4Cu,\ x\ Cu(OH)_2$$

L'équation de la réaction s'écrira:

$$(1 + x)\ SO_4Cu + 2\ x\ NaOH \rightarrow SO_4Cu,\ x\ Cu(OH)_2 + x\ SO_4Na_2$$

Soit alors Θ la concentration moléculaire initiale du sel; α l'équivalent de soude ajouté à une époque donnée du titrage.

L'activité des ions en solution devient:

Bibliographie p. 14.

(I) $[Cu^{+2}]=\Theta\left(1-a\frac{x+1}{2x}\right)f_{Cu^{+2}};[SO_4^{-2}]=\Theta\left(1-\frac{a}{2x}\right)f_{SO_4^{-2}};[Na^+]=\Theta a\, f_{Na^+}$

$f_{Cu^{+2}}, f_{SO_4^{-2}}, f_{Na^+}$ représentant respectivement les coefficients d'activité des ions correspondants.

Ces coefficients se calculent, en première approximation, par la formule classique:

$$\log f_i = -Bz_i^2\sqrt{\mu}$$

où B est une constante dépendant de la température; z_i est la valence d'un ion z_i et μ la force ionique de la solution.

En adoptant cette formule simplifiée qui néglige en particulier les rayons ioniques, on peut poser:

$$f_{Cu^{+2}} = f_{SO_4^{-2}} = f$$

Le produit de solubilité PS_b du sel basique est donné par la relation

$$PS_b = [SO_4^{-2}]\ [Cu^{+2}]^{x+1}[OH^-]^{2x}$$

d'où la formule logarithmique

$$(2)\quad 2x\,p'OH = pPS_b + (x+2)\log\Theta f + \log\left(1-a\frac{x+1}{2x}\right)^{x+1}\left(1-\frac{a}{2x}\right)$$

Pour une seconde solution de concentration initiale différente $n\Theta$, a restant le même, la relation devient:

$$(2^{bis})\quad 2x\,pOH = pPS_b + (x+2)\left\{\log\Theta f' + \log n\right\} + \log\left(1-a\frac{x+1}{2x}\right)^{x+1}\left(1-\frac{a}{2x}\right)$$

par soustraction:

$$2x\ (p'OH - pOH) = (x+2)\ \log n\frac{f'}{f}$$

en posant $\quad p'OH - pOH = \triangle pOH = -\triangle pH$

$$(3)\quad \frac{x+2}{2x} = \frac{-\triangle pH}{\log n\,\dfrac{f'}{f}}$$

Ainsi, en déterminant successivement les pH de deux solutions de concentrations moléculaires initiales différentes Θ et $n\Theta$, qui se trouvent au même stade de précipitation, il est théoriquement facile de calculer l'indice x du sel basique à l'aide de la relation (3).

f et f', coefficients d'activité dépendent de x. En effet, les forces ioniques μ et μ' des deux solutions se calculent par la relation générale:

Bibliographie p. 14.

$$\mu = \tfrac{1}{2}\, c_i\, z_i^2$$

où c_i est la concentration de l'ion i. On trouve:

$$\mu = \frac{\Theta}{2}\left\{ 8 - a\frac{4+x}{x} \right\} \text{ et } \mu' = n\mu$$

En remplaçant dans (3), $\log f$ et $\log f'$ par leurs valeurs, la résolution de l'expression deviendrait singulièrement longue et délicate.

Il existe heureusement, un moyen de tourner la difficulté et de simplifier les calculs.

Remarquons en effet que μ est représenté, en fonction de a, par une branche d'hyperbole qui tend rapidement vers sa valeur asymptotique

$$\mu_{x \to \infty} = \frac{\Theta}{2}(8 - a)$$

Pourvu que x soit au moins égal à 2, il est permis de remplacer μ par cette dernière expression, sans commettre d'erreur appréciable.

Dans ces conditions, f devient indépendant de l'inconnue x:

$$(3^{bis})\ \log f = -2^2\sqrt{\Theta\ \frac{8-a}{2}} \text{ et } \log f' = \sqrt{n \log f}$$

x est alors donnée par la relation simple

$$(3^{ter})\ \frac{x+2}{2x} = \frac{-\Delta \text{ pH}}{\log n + (\sqrt{n-1})\log f}$$

Un calcul d'erreurs montre que, pour des résultats précis, les concentrations initiales des deux solutions doivent être dans des rapports compris entre 1/2 et 1/10.

Remarque I. Il serait possible d'obtenir une valeur approchée x' de x, en posant $f = 1$. En reportant cette valeur x' dans l'expression de μ, on calculerait une valeur x'' plus exacte et ainsi de suite. En solutions diluées, il suffit en général d'une seule substitution.

Remarque II. L'étude théorique précédente basée sur l'hypothèse de la formation de sels basiques, ne prend toute sa valeur que si:

a) le précipité est en équilibre avec la solution,

b) les sels en solution sont en majeure partie à l'état d'ions simples, de telle sorte qu'on puisse négliger la présence éventuelle d'ions complexes plus ou moins condensés,

c) les phénomènes de surfaces, tels que l'adsorption, peuvent être négligés.

Du point de vue expérimental, il est donc nécessaire de laisser vieillir le précipité jusqu'à ce que la solution ne subisse plus aucune évolution et de se placer dans des conditions de dilution telles que le cation soit en majorité sous la forme simple. Cette dernière condition est réalisable en général, même avec le cuivre qui offre cependant une aptitude particulière à former des ions complexes:

$$[Cu(OH)]^+,\ [Cu(Cl_2)]^\circ,\ [Cu(Cl_4)]^{-2} \ldots\ldots$$

Bibliographie p. 14.

Admettons, par exemple, l'existence d'ions complexes $[Cu(OH)]^+$. En désignant alors par C_{Cu} la concentration totale du cuivre en solution, on peut écrire en première approximation:

$$C_{Cu} = [Cu^{+2}] + [Cu(OH)^+]$$

La constante de l'équilibre

$$Cu^{+2} + HOH \rightleftarrows Cu(OH)^+ + H^+$$

a été calculé par PEDERSEN[19]. En adoptant son chiffre 10^{-9}

$$[Cu(OH)^+] = 10^{-9}\frac{[Cu^{+2}]}{[H^+]}$$

Si, pour simplifier, on confond activités et concentrations:

$$C_{Cu^{+2}} = (Cu^{+2}) \left\{ 1 + \frac{10^{-9}}{(H^+)} \right\}$$

On voit que pour les pH inférieurs à 8 la concentration en ions Cu^{+2} devient de plus en plus importante et par conséquent $[CuOH^+]$ peut être négligé. Or, le sel tribasique précipite précisément dans cette zône de pH, ce qui justifie les calculs.

S'il existe des ions condensés, ce qui est le cas en particulier pour les sels de plomb où l'ion $[PbOH]^{+4}_{IV}$ a pu être mis en évidence[21] le rapport entre les ions Pb^{+2} transformés, soit en ions tétracondensés, soit en ions mono $[Pb\text{-}OH]^+$, diminue pour les solutions diluées et se calcule d'après la relation:

$$\frac{Pb^{+2} \rightarrow \text{tétra}}{Pb^{+2} \rightarrow \text{mono}} = 4\frac{K_2}{K_1}\frac{C^3}{[H^{+3}]}$$

K_1 et K_2 ont respectivement pour valeur

$$K_1 \neq 10^{-9} \qquad K_2 \neq 10^{-19}$$

On en déduit qu'aux pH de précipitation (voisins de 6) et pour une concentration totale millimoléculaire par exemple, le rapport des concentrations est 0.4.

Si on est en droit de négliger les ions mono, devant Pb^{+2}, a fortiori les ions condensés n'interviennent pas dans les calculs.

Il est recommandé, enfin, de ne pas effectuer les calculs au voisinage de la précipitation totale où le sel solide prend une forme très divisée, pseudo colloïdale et donne lieu souvent à des phénomènes d'entraînement.

VI. MODE OPÉRATOIRE ET DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'INDICE DE BASICITÉ x

On prépare une série de flacons bouchés, contenant 200 ml de solutions de sulfate de cuivre, dont les concentrations sont entre elles comme les nombres 1, 1/2, 1/5, 1/10 par exemple.

Ces flacons étant maintenus à température constante on y ajoute l'hydroxyde

Bibliographie p. 14.

alcalin, sous courant d'air décarbonaté et de façon que a reste le même dans tous les cas. On cherchera, bien entendu à choisir a tel que l'on soit placé vers le milieu du palier de la courbe de titrage où les solutions sont le plus tamponnées; la latitude de choix est relativement grande. On laisse alors „vieillir" les préparations, à cette même température, jusqu'à ce que les précipités se trouvent en équilibre avec les solutions et que deux mesures, suffisamment espacées dans le temps, soient concordantes. Ceci peut se prolonger, suivant les températures et les concentrations de huit jours à un mois.

La phase solide est séparée par centrifugation et le liquide versé par décantation dans la cellule à écoulement, à l'abri de l'air. Son pH est déterminé à l'électrode de verre avec une précision de 0.01 unité pH.

Les résultats expérimentaux, consignés dans les tableaux suivants montrent que x a bien pour valeur 3 (sel tribasique), dans les cas étudiés sauf à 100° (Tableau I).

TABLEAU I

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'INDICE DE BASICITÉ x DES SELS BASIQUES DE CUIVRE

a) SO_4Cu

Réactif: NaOH N; $\Theta = 1.34 \cdot 10^{-3}$; $a = \frac{3}{4}$ équivalent

$\mu = \frac{\Theta}{2}(8 - \frac{3}{4}) = 4.86 \cdot 10^{-3}$; $\log f = -0.14$; $t = 32°$ C.

n	1	2	5	10
pH	5.55	5.34	5.10	4.96
Δ pH	—	0.21	0.45	0.59
x		2.9	3.0	3.1

Réactif: NH_4OH N; $\Theta = 6.36 \cdot 10^{-3}$; $a = \frac{3}{4}$ équivalent;
$\mu = 0.023$; $\log f = -0.30$; $t = 16°$ C.

n	1	2.42
pH	4.81	4.63
Δ pH		0.18
x		2.8

b) $(NO_3)_2Cu$

Réactif: NaOH N; $\Theta = 1.53 \cdot 10^{-3}$; $a = \frac{3}{8}$ équivalent;
$\mu = 4.4 \cdot 10^{-3}$; $\log f = -0.13$; $t = 18°$ C.

n	1	2
pH	5.56	5.31
Δ pH		0.25
x		3.2

Bibliographie p. 14.

Réactif: NH_4OH N; $\Theta = 4.5 \cdot 10^{-3}$; $a = \frac{3}{4}$ équivalent; $\mu = 12.5 \cdot 10^{-3}$; $\log f = -0.23$; $t = 20°$ C.

n	1	2
pH	5.51	5.28
Δ pH		0.23
x		3.0

c) $\underline{Cl_2Cu}$

Réactif: NH_4OH N; $\Theta = 5.37 \cdot 10^{-3}$; $a = \frac{3}{4}$ équivalent; $\mu = 15.4.10^{-3}$; $\log f = -0.25$; $t = 18°$ C.

n	1	2
pH	5.06	4.78
Δ pH		0.28
x		2.9

d) $\underline{SO_4Cu}$

Réactif: NaOH N; $\Theta = 1.34 \cdot 10^{-3}$; $a = \frac{3}{4}$ équivalent; $\mu = 4.8 \cdot 10^{-3}$; $\log f = -0.16$; $t = 100°$ C.

n	1	2	8
pH	5.20	4.96	4.56
Δ pH		0.24	0.64
x		1.9	1.8

VII. GÉNÉRALISATION

Soient $A^{-\zeta}$ et B^{+z} les ions d'un sel susceptibles de précipiter par action d'un hydroxyde alcalin sous forme de sel basique

$$A_z\ B_\zeta\ ,\ x\ B_\zeta\ (OH)_{z\ \zeta} \quad \text{où } x \text{ est inconnue.}$$

L'équation de la réaction s'écrit :

$$(1+x)\ A_zB_\zeta + x\text{NaOH} \rightleftharpoons A_zB_\zeta, xB_\zeta(OH)_{z\ \zeta} + xz\ \text{ANa}_\zeta$$

Si Θ est la concentration moléculaire initiale du sel, a la fraction d'équivalent d'hydroxyde alcalin ajouté à une époque donnée du titrage, l'activité des ions en solution devient :

$$[B^{+z}] = \Theta\left((1 - \frac{x+1}{zx}\,a\right) f_B\,;\quad [A^{-\zeta}] = \Theta\frac{z}{\zeta}\left(1 - \frac{a}{zx}\right) f_A\,;\quad [Na^+] = \Theta a f_{Na}$$

En adoptant pour le calcul des coefficients d'activité la formule classique simplifiée qui fait abstraction du rayon ionique, il est clair que :

$$\frac{\log f_A}{\log f_B} = \frac{\zeta^2}{z^2} \qquad \text{d'où } f_A = f_B^{\frac{\zeta^2}{z^2}}$$

$$\text{Posons } f_A = f_B^{\frac{\zeta^2}{z^2}} = f^{\frac{\zeta^2}{z^2}}$$

Bibliographie p. 14.

Le produit de solubilité s'écrit :

$$[B^+][A^-]\frac{z}{\zeta(1+x)}[OH']\frac{zx}{1+x}PS_b$$

On en tire :

$$(4)\quad xz\zeta\ pOH = pPS_b + \zeta\ (1+x)\log\Theta f + z\log\Theta f^{\frac{\zeta^2}{z^2}} + \varphi\ (a,\ x)$$

où $\varphi\ (a,\ x)$* est indépendant de Θ.

Pour le calcul de f, il faut connaître la force ionique μ de la solution qui elle-même dépend de x

$$\mu = \frac{\Theta}{2}\left\{z(z+\zeta) - a\frac{x(z-1)+z+\zeta}{x}\right\}$$

On peut avec une approximation suffisante, remplacer μ par sa valeur asymptotique **

$$\mu_{x\to\infty} = \frac{\Theta}{2}\left\{z\ (z+\zeta) - a\ (z-1)\right\}$$

$\mu_{x\to\infty}$ est alors indépendant de x et se calcule facilement ; d'où

$$\log f_i \neq -Bz_i^2\sqrt{\mu_{x\to\infty}}$$

En opérant sur une solution n fois plus concentrée, a restant le même, on obtient une nouvelle valeur p'OH qui dérive de la première en changeant Θ en $n\ \Theta$.

$$(4^{bis})\quad xz\zeta\ p'OH = p'PS_b + \zeta\ (1+x)\log n\ \Theta\ f' + z\log n\ \Theta\ f^{\frac{\zeta^2}{z^2}} + \varphi\ (a,\ x)$$

D'autre part, en adoptant toujours les formules simplifiées :

$$\log f' = \sqrt{n}\log f$$

il suffit maintenant de retrancher (4 bis) de (4) pour obtenir la relation qui lie la valeur de l'indice de basicité à la différence du pH entre les solutions de concentration Θ et $n\Theta$

$$(5)\quad \Delta pH = \frac{1+x}{zx}\left\{\log n + \left(\sqrt{n}-1\right)\log f\right\} + \frac{1}{\zeta x}\left\{\log n + \left(\sqrt{n}-1\right)\log f^{\frac{\zeta^2}{z^2}}\right\}$$

Cette expression, du premier degré en x permet de calculer l'indice de basicité à l'aide de deux mesures seulement.

RÉSUMÉ

Au cours de cette étude, on a tenté de donner une définition précise des sels basiques. Ces sels doivent, en effet être différenciés des composés d'adsorption et même des sels neutres correspondant à un acide dont toutes les fonctions acides n'auraient pas été mises en évidence.

Après avoir passé en revue les principales techniques utilisées jusqu'à présent, une méthode potentiométrique est proposée, permettant de déterminer rapidement l'indice de basicité d'un sel basique insoluble. Elle consiste, en principe, à précipiter le sel par un hydroxyde alcalin et déterminer le pH en cours de précipitation. Deux mesures suffisent théoriquement, pour connaître la constitution du sel étudié.

---

* $\varphi\ (a,\ x) = \frac{1+x}{\zeta}\log\left(1 - \frac{1+x}{zx}a\right) + z\log\frac{z}{\zeta}\left(1 - \frac{a}{zx}\right)$

** Par exemple pour $a = 0.75$; $x = 3$ et $\Theta = 10^{-3}$, valeurs voisines de celle, que nous avons choisies, l'erreur sur $\log f$ est : $1.1\cdot10^{-2}$ et pour $x = 2$: $1.5\cdot10^{-2}$

Bibliographie p. 14.

SUMMARY

In the course of this study, it has been attempted to give a precise definition of basic salts. These salts must be differentiated from the adsorption compounds and even from the neutral salts corresponding to an acid of which all the acidic functions have not been demonstrated.

After having reviewed the principal techniques used up to now a potentiometric method is proposed, permitting the rapid determination of the basicity index of an insoluble basic salt. It consists, in principle, in precipitating the salt with an alkali hydroxide and determining the pH in the course of precipitation.

Two measurements suffice theoretically to obtain the constitution of the salt studied.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben versucht, eine genaue Definition der basischen Salze zu geben. Diese Salze müssen nämlich sowohl von den Adsorptionsverbindungen wie auch von den Neutralsalzen, die sich von einer Säure ableiten, bei welch er nicht alle sauren Gruppen nachgewiesen worden sind, unterschieden werden.

Die wichtigsten Verfahren, welche gegenwärtig in Gebrauch sind, werden aufgezählt und eine potentiometrische Methode wird vorgeschlagen, mit deren Hilfe man rasch den „Basizitäts-Index" eines unlöslichen basischen Salzes bestimmen kann. Sie besteht darin, dass man das Salz mit Alkali fällt und das pH während der Fällung bestimmt. Zwei Messungen genügen theoretisch, um die Konstitution des Salzes zu ermitteln.

BIBLIOGRAPHIE

1 H. T. S. BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 127 (1925) 2110, 2120, 2956.
2 S. LACROIX, *Ann. chimie*, 4 (1944) 5.
3 M. GELOSO ET G. ORSINI, *Compt. rend.*, 204 (1937) 588.
4 O. BINDER, *Ann. Chim.*, 11 (1936) 5, 337.
5 G. CHAMPETIER, *Compt. rend.*, 194 (1932) 93.
6 P. SOUCHAY ET M. HESSABY, Travaux non publiés (à paraître prochainement).
7 E. HAYEK, *Monatshefte*, 77 (1937) 58.
8 W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 1302.
9 H. BASSET, *Quart. Rev.* (London), 1 (1947) 246.
10 L. LECUIR — CHAUMETON, *Thèse*, Paris (1938).
11 A. BERTON, *Bull. soc. chim.*, 35 (1947) 289.
12 H. HEUBEL, *Ann. Chem.*, 4 (1949) 699.
J. BYE, *Bull. soc. chim.*, 35 (1947) 198.
P. DESCHAMPS, *Compt. rend.*, 226 (1948) 179.
13 I. M. KOLTHOFF ET T. KAMEDA, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 832.
14 R. NÄSÄNEN, *Ann. Acad Sci. Fenn.*, LIX (1942) 47.
R. NÄSÄNEN, *Suomen Kemistil*, (B 21) (1948) 56.
15 W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, XXXII (1949) 1639.
16 H. T. S. BRITTON ET E. N. DODD, *J. Chem. Soc.*, 134 (1931) 829.
17 K. SCHWABE, *Z. Elektr.*, 43 (1937) 152.
18 M. QUINTIN, *J. Chim. Phys.*, 44 (1947) 284.
19 K. J. PEDERSEN, *D. Kgl. Dansk Vid. Selsk.*, XX (1943) 7.
20 M. GELOSO ET P. DESCHAMPS, *Compt. rend.*, 227 (1948) 202, 227, 430.
21 M. GELOSO ET J. FAUCHERRE, *Compt. rend.*, 227 (1948) 202, 430, 1243.

Reçu le 23 octobre 1951

THE MATHEMATICAL TREATMENT OF REDOX REACTIONS IN VOLUMETRIC ANALYSIS

by

EDMUND BISHOP

King's College, University of Durham, Newcastle-on-Tyne (England)

The conditions pertaining to the equivalence point of a redox reaction are of particular interest in determining whether a reaction is quantitative and useful in volumetric analysis. The criteria required are, I the equilibrium constant of the reaction; II the redox potential at the equivalence point; III the ratio of the concentrations of reactant to product at the end point (*i.e.* the "quantitativeness" of the reaction); and IV the difference between end and equivalence points.

It is important to realise that the end point of a titration as shown by operation of the indicating mechanism may be significantly different from the equivalence point of the reaction, at which the stoichiometric amount of reactant has been added; for example in the titration of a weak acid with a strong base using an indicator changing at pH 5, or the potentiometric titration of ferrous iron with permanganate.

Setting aside considerations of compatibility, a redox titration is based upon the interaction of two reversible redox systems, whose normal potentials differ by a sufficient amount.

oxidising agent $a\ Ox_1 + ne \rightleftharpoons c\ Red_1$ normal potential E_{o1}

reducing agent $b\ Red_2 \rightleftharpoons ne + d\ Ox_2$ normal potential E_{o2}

$$a Ox_1 + b\ Red_2 \rightleftharpoons c\ Red_1 + d\ Ox_2 \ldots\ldots 1$$

The summation equation may be taken to represent the generalised form of redox reaction.

The criteria mentioned above may readily be formulated in the simple case where $a = b = c = d = 1$, and criteria I, II, and III in the case where $a = c$ and $b = d$. A full treatment thereof may be found in standard texts, and of criterion IV by KOLTHOFF[1], and need not be repeated in detail here. No attempt to formulate the completely general case appears to be recorded in the literature, probably for the reason that such attempts have not been successful. Although this attempt is in no way unique in this respect, it is believed that during its course proof

Reference p. 19.

has been obtained that such formulation is a mathematical impossibility. The mathematical operations have been both lengthy and complicated, so that, since the result is largely negative, only a brief summary and the conclusions need be stated here.

I. *Equilibrium constant.* At equilibrium, the Law of Mass Action can be applied to equation 1, and assuming that the active concentrations are represented,

$$\frac{[Ox_1]^a\ [Red_2]^b}{[Red_1]^c\ [Ox_2]^d} = K$$

By the NERNST equation,

$$E_1 = E_{01} + \frac{0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^c}$$

$$E_2 = E_{02} - \frac{0.0002\ T}{n} \log \frac{[Red_2]^b}{[Ox_2]^d}$$

At equilibrium, the potential of the system is uniform, and

$E_1 = E_2 = E.$

$$\therefore \quad E = E_{01} + \frac{0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^c} = E_{02} - \frac{0.0002\ T}{n} \log \frac{[Red_2]^b}{[Ox_2]^d}$$

$$\therefore \quad \frac{0.0002\ T}{n} \left\{ \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^c} + \log \frac{[Red_2]^b}{[Ox_2]^d} \right\} = E_{02} - E_{01}$$

$$\therefore \quad \frac{n(E_{02} - E_{01})}{0.0002\ T} = \log \frac{[Ox_1]^a\ [Red_2]^b}{[Red_1]^c\ [Ox_2]^d} = \log_{10} K.$$

Whence a value for K may be calculated from the normal potentials of the two systems. This, then, is satisfactory and without complication.

II. *Equivalence-point potential.* If there be imposed upon the system the conditions pertaining to the equivalence point, *viz.*, that an exactly equivalent amount of Ox_1 has been added to the solution of Red_2, we can obtain a value for the equivalence-point potential.

In the less general case where $c = a$ and $d = b$, which covers nearly all the examples in practice, we have at the equivalence point:

$$E_{ep} = E_{01} + \frac{0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} = E_{02} + \frac{0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b}$$

$$= E_{01} + \frac{a\ 0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_{02} + \frac{b\ 0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

whence

$$bE_{ep} = bE_{01} + \frac{ab\ 0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$aE_{ep} = aE_{o_1} + \frac{ab\ 0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$(a+b)\,E_{ep} = aE_{o_1} + bE_{o_2} + \frac{ab\ 0.0002\ T}{n} \log \frac{[Ox_1]\,[Ox_2]}{[Red_1]\,[Red_2]}$$

But, since the substances react in the ratio a/b,

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \text{ at the equivalence point.}$$

$$\therefore \frac{[Ox_1]\,[Ox_2]}{[Red_1]\,[Red_2]} = 1 \text{ and as } \log_{10} = 0$$

$$\therefore E_{ep} = \frac{aE_{o_1} + bE_{o_2}}{(a+b)}$$

Where a, b, c, d are all different, it is felt that the expression should take the form;

$$E_{ep} = \frac{f_1\ abcd\ E_{02} + f_2\ abcd\ E_{01}}{f_3\ abcd},$$

$$\text{possibly } E_{ep} = \frac{(a+c)\,E_{02} + (b+d)\,E_{01}}{a+b+c+d},$$

which gives reasonable values in practical examples, but attempts to check this with the turning point of the calculated titration curves have been inconclusive. Attempts to derive values of f_{abcd} and to generalise on the above operations have resulted in insoluble equations.

III. *Quantitativeness of reaction.* A measure of the degree of completeness of the reaction may be obtained from the ratio of $[Ox_2]$ to $[Red_2]$ at the equivalence point.

Again, in the simple case where $c = a$ and $d = b$, this ratio is readily obtained in terms of the equilibrium constant.
As in II. at the equivalence point:

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

$$\text{From I, } K = \frac{[Ox_1]^a\ [Red_2]^b}{[Red_1]^a\ [Ox_2]^b}$$

$$\text{Substituting; } \left\{\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}\right\}^{a+b} = \left\{\frac{[Red_2]}{[Ox_2]}\right\}^{a+b} = K$$

$$\therefore \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \sqrt[a+b]{K}$$

Application of equivalence point conditions to the general case where a, b, c, d are all different gives:

$$1)\ \frac{[\mathrm{Red}_1]^c\,[\mathrm{Ox}_2]^d}{[\mathrm{Ox}_1]^a\,[\mathrm{Red}_2]^b} = K^{-1};$$

$$2)\ \frac{[\mathrm{Ox}_1]}{[\mathrm{Red}_2]} = \frac{a}{b}\ ; \qquad 3)\ \frac{[\mathrm{Red}_1]}{[\mathrm{Ox}_2]} = \frac{c}{d}\ ;$$

from which an expression for $\frac{[\mathrm{Ox}_1]}{[\mathrm{Red}_1]}$ or $\frac{[\mathrm{Red}_2]}{[\mathrm{Ox}_2]}$ in terms of K is required.

Application of the above operations yields equations always containing an unknown in the answer.

If $c+d = a+b$, then the equations are homogeneous and can be solved for the required ratios;

Thus, for example,

$$\frac{[\mathrm{Red}_2]}{[\mathrm{Ox}_2]} = \sqrt[a+b]{K\left\{\left(\frac{b}{a}\right)^a\left(\frac{c}{d}\right)^c\right\}}$$

If $a+b$ is not equal to $c+d$, then 1) is not homogeneous and therefore 1), 2) and 3) cannot be solved for simultaneous homogeneous roots.

It is therefore mathematically impossible to obtain the desired expression unless a fourth condition can be evolved from the equivalence point relationships. The expression for the equivalence point potential may supply this condition, but as the proposed expression is incapable of proof, and the reasonable assumption of a functional form in E_{01} and E_{02} yields equations of excessive fluidity, no useful result can be extracted therefrom.

By using approximations, some useful data may be obtained in particular cases where numerical values of the constants are known.

Thus, it can be shown that:

$$\left\{\frac{[\mathrm{Ox}_2]}{[\mathrm{Red}_2]}\right\}^{a+b} = \frac{[\mathrm{Ox}_2]}{K}^{\{(a+b)-(c+d)\}}\left\{\left(\frac{a}{b}\right)^a\left(\frac{d}{c}\right)^c\right\}$$

$$\text{and}\ \left\{\frac{[\mathrm{Red}_1]}{[\mathrm{Ox}_1]}\right\}^{c+d} = \frac{[\mathrm{Ox}_2]}{K}^{\{(a+b)-(c+d)\}}\left\{\left(\frac{c}{d}\right)^c\left(\frac{b}{a}\right)^a\right\};$$

whence it can be seen that:

$$[\mathrm{Ox}_1]^{a+b} = \left(\frac{a}{b}\right)^b\left(\frac{c}{d}\right)^c K\,[\mathrm{Ox}_2]^{c+d}$$

$$[\mathrm{Red}_2]^{a+b} = \left(\frac{b}{a}\right)^a\left(\frac{c}{d}\right)^c K\,[\mathrm{Ox}_2]^{c+d}$$

$$\text{and}\ [\mathrm{Red}_1] = \frac{c[\mathrm{Ox}_2]}{d}\ .$$

Although these expressions all involve $[Ox_2]$, they are useful, since a close approximation to $[Ox_2]$ can usually be obtained in practice.

IV. *Coincidence of end and equivalence points.* The end point will occur when $d^2E/dV^2 = 0$, the equivalence point being determined by the stoichiometric considerations concerned.

It is possible to obtain an expression of this difference when $a = b = c = d = 1$, by using certain approximations, though the mathematical operations are lengthy and difficult and KOLTHOFF AND FURMAN[1] who show this calculation state that even in the case where $c = a$ and $d = b$ the equations are not practicable. Experimentally, the difference can be shown to be considerable in unsymmetrical reactions such as ferrous iron with dichromate or permanganate.

From this brief summary it can be seen that the mathematical treatment of redox reactions is incomplete and unsatisfactory, the more so when it is remembered that such treatment as is possible cannot properly be applied to non-reversible reactions, to which class many reactions involving hydrogen ion belong.

The kindness of Mr. P. MACNAUGHTON-SMITH in checking the mathematics and confirming the conclusions in II and III above is gratefully acknowledged.

SUMMARY

The mathematical treatment of redox reactions has been examined. Except for the equilibrium constant, the general case is not susceptible of strict mathematical formulation, and evidence has been advanced to show that such treatment is impossible.

RÉSUMÉ

Nous avons effectué une étude mathématique des réactions d'oxydo-réduction. A part la constante d'équilibre, il n'y a pas de possibilité de formulation mathématique exacte.

ZUSAMMENFASSUNG

Die mathematische Behandlung des Redoxreaktions ist geexaminiert worden. Mit Ausnahme von dem Equilibriumkonstanten lässt sich der Generalsatz nicht genau mathematisch formulieren, und Beweis ist gegeben worden um zu zeigen dass solche Behandlung unmöglich ist.

REFERENCE

[1] I. M. KOLTHOFF AND N. H. FURMAN, *Potentiometric Titrations*, pp 55-60. New York (1931).

Received March 5th, 1952

NEUTRALIZATION CAPACITIES OF BUFFER SOLUTIONS*

by

HENRY FREISER AND RAYMOND DESSY

Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pennsylvania (U.S.A.)

A buffer solution, one which resists change of pH, generally comprises a mixture of an acid and its conjugate base. The two most important characteristics of such a solution are its pH and its stability towards added acids or bases, that is, its capacity for neutralization. The pH value of a buffer solution depends on the pK of its acid constituent and upon the ratio of the concentrations of acid and conjugate base. Thus, if C is the concentration of a weak acid, HA, whose ionization constant is K, and S is the concentration of its sodium salt then

$$\underset{\text{acid}}{HA} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{conj. base}}{A^-} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]S}{C} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$pH = pK + \log (S/C) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

The amount of added base, B (or acid, for which the calculations are analogous) that the buffer can absorb before the pH increases by an amount, Δ, can be found by the following means:

$$K = \frac{[H^+](S + B)}{(C - B)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$B = \frac{KC - [H^+]S}{K + [H^+]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

$$[H^+] = [H^+]_{orig.} 10^{-\Delta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Equation 5 now may be written

$$B = \frac{S\ (1 - 10^{-\Delta})}{S/C + 10^{-\Delta}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

* Contribution No. 827.

Another useful form of this equation is obtained when the change in acidity is measured by R (= 10Δ), the ratio of the original H^+ ion concentration to its value after the addition of B.

$$B = \frac{C\ (R-1)}{R + C/S} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

The effectiveness of any buffer, here described in terms of B, the amount of base that can be added before the acidity changes by a given amount, is at a maximum when the ratio of acid to salt is unity (C/S = 1). It would seem worthwhile to have tabulated the concentrations of base that could be added to a buffer solution, initially at a pH equal to the pK, before the H^+ ion concentration changes by X % as this information would be useful to all who utilize buffers. Such data are given in Table I.

TABLE I

EFFECT OF ADDING BASE TO BUFFER AT pH = pK

Change in Acidity		Concentration of Added Base	
X % decrease in H^+ conc.	pH increase, Δ	in moles/litre	Ratio: $B/\Delta.C$
5	0.021	0.024·C	1.16
10	.041	.048·C	1.17
20	.079	.091·C	1.17
30	.114	.130·C	1.14
40	.146	.167·C	1.14
50	.176	.200·C	1.14
60	.204	.231·C	1.13
70	.230	.259·C	1.13
80	.256	.286·C	1.12
90	.278	.310·C	1.12
100	.301	.333·C	1.11
200	.477	.500·C	1.05
500	.776	.714·C	0.92
1000	1.000	.800·C	0.80

It is noteworthy that the increase of pH is proportional to the amount of added base so that B can be obtained with fair accuracy by the relation, $B = 1.14 \cdot \Delta \cdot C$, up to a pH change of 0.3.

If the buffer mixture is at a pH other than its pK, then its effectiveness decreases even as the ratio of C/S. It can be shown that the relative effectiveness

as measured by the ratio of base the buffer could absorb before a given acidity change occurred, to the base a buffer at maximum effectiveness could absorb for the same change, is given by the following equation in which the ratio is expressed percentage wise

$$\%B_{max.} = \frac{B}{B_{max.}} \cdot 100 = \frac{R+1}{R+C/S} \cdot 100 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

In Table II are given as functions of R and C/S the percentages by which the amounts of base added in Table I are to be multiplied when C/S of the buffer is not unity.

TABLE II

RELATIVE BUFFER EFFECTIVENESS WHEN pH $\neq$ pK

C/S	(pK—pH)	R = 1.1	1.5	2.0	5.0	10.0
1.5	0.18	80.8%	83.3%	85.8%	92.4%	95.4%
2.0	.30	67.7	71.4	75.0	85.8	91.7
3.0	.48	51.2	55.6	60.0	75.0	84.6
4.0	.60	41.2	45.4	50.0	66.7	78.6
5.0	.70	34.4	41.0	42.8	60.0	73.4
6.0	.78	29.6	35.2	37.5	54.5	68.8
7.0	.84	25.9	30.9	33.4	50.0	64.7
8.0	.90	23.1	27.5	30.0	46.1	61.2
9.0	.95	20.8	24.8	27.3	42.8	57.9
10.0	1.00	18.9	22.5	25.0	40.0	55.0

The information contained in the two tables should be very helpful to those who use buffers. As an illustration of how the above information can be used, let us see how the following problem can be solved.

Problem: In a study of the rate of hydrolysis of urea in acid solution, it is desirable to maintain a minimum pH change during the reaction. Let us assume that a pH change of 0.18 can be tolerated. In a run at pH = 3.90 what specifications must the buffer solution have if the amount of urea to be used is 0.1 moles/litre?

Solution: Let us assume that acetic acid-sodium acetate buffer is to be used. Since $pK_{HAc} = 4.74$, the mixture must be such that log $C/S = 0.84$. If the pH is not to change by more than 0.18 during the liberation of ammonia by the urea the R value corresponding to this is 1.5 (antilog .18). From Table I we learn that, if the buffer were at maximum effectiveness (the ammonia liberated is 0.2 moles litre ($2NH_3$ from $(NH_2)_2CO$), C, the acetic acid concentration should be 1.0 mol/l. From Table II we learn that as pK — pH = 0.84, the buffer is at 30.9 % of its maximum effectiveness, so that the acetic acid concentration becomes 1.0/.309 = 3.24M. The sodium acetate concentration, S, is, of course, 3.24/7.0 = 0.463M.

SUMMARY

It is of interest to those who use buffers to know just how much acid or base a buffer can absorb before a given pH change occurs. A rapid and reliable technique for obtaining this information is presented.

RÉSUMÉ

Il est intéressant, pour ceux qui utilisent des solutions tampons, de savoir quelle quantité d'acide ou de base cette solution tampon peut absorber avant d'avoir une variation connue de pH. Cet article indique une méthode rapide et sure pour effectuer cette détermination.

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Arbeiten mit Pufferlösungen ist es nützlich zu wissen, wieviel Säure oder Base eine Pufferlösung aufzunehmen vermag, ohne dass eine pH-Änderung stattfindet. Die vorliegende Arbeit beschreibt eine schnelle und zuverlässige Methode zur Bestimmung dieser Verhältnisse.

Received March 19th, 1952

UNE RÉACTION MICRO-PHOTOCHIMIQUE DU TUNGSTÈNE

par

ARTHUR DE SOUSA

Laboratoire de Chimie Physique, Institut Supérieur Technique, Lisbonne (Portugal)

Déjà en 1917, BENNRATH[1] avait signalé le bleuissement de l'acide tungstique fraîchement préparé et le même phénomène a été confirmé par VAN LIEMPT[2] dix ans plus tard. Il s'agit vraisemblablement de la réduction du tungstène hexavalent.

GOSH ET BHATTACHARYA[3] ont étudié la réduction de l'acide tungstique par des réducteurs organiques et ont observé qu'ici aussi il y a une participation photochimique qui contribue au bleuissement des solutions.

Récemment BIELER[4], dans une étude assez complète sur les acides tungstiques, observa un bleuissement des papiers filtres utilisés, par éclairement. Il signale également que les solutions alcooliques de lavage du tétratungstate de sodium bleuissent à la lumière.

Ayant nous-mêmes fait cette observation lors de certaines opérations de filtration de solvants organiques en présence de sels de tungstène, effectuées dans une partie ensoleillée du laboratoire, alors que d'autres opérations identiques effectuées dans les régions sombres, ne bleuissaient pas, nous avons cherché quel était le degré de sensibilité de cette réaction nettement photochimique dans le but de l'appliquer à l'analyse qualitative du tungstène[5].

Nos premiers essais furent faits à la lumière solaire avec une solution à 5 % de tungstate de sodium. Nous avons diminué graduellement la concentration et avons constaté que la coloration bleue apparaît d'une façon nette dans ces conditions pour de très faibles teneurs de tungstène.

Utilisant la lumière solaire pour produire la réaction photochimique, nous sommes parvenus à révéler la présence de quelques gammas de tungstène.

Différents liquides organiques ont été expérimentés: les alcools éthylique, méthylique, *iso*-propylique, caprylique, amylique, la glycérine, l'acétone, l'éther sulfurique et le chloroforme. Les résultats les plus efficaces furent obtenus avec l'alcool éthylique. Les autres liquides organiques ne donnent pas de résultats aussi bons. La glycérine ne sert pas pour cet essai et l'alcool amylique donne des résultats douteux.

Bibliographie p. 26.

Nous avons additionné intentionnellement des quantités variables de phosphate d'ammonium à la solution d'essai pour examiner l'influence des phosphates sur la réaction. Nous avons constaté que ce n'est pas le cas, contrairement à ce qui se produit lorsqu'on réduit le tungstène par le chlorure stanneux en présence de phosphates.

Du fait que la solution d'essai est alcaline, les métaux du groupe de l'hydroxyde d'ammonium n'existent pas ou sont facilement éliminés par filtration. Seuls les vanadates et les molybdates, éventuellement présents, pouvaient influencer la réduction du tungstène. Heureusement ils n'interfèrent pas.

Mode opératoire

La solution d'essai contenant le tungstène est obtenue par l'attaque acide ($HCl + HNO_3$) s'il s'agit d'un minerai et suivi de solubilisation par l'ammoniaque ou par la soude caustique. Pour de faibles teneurs de tungstène, il faut concentrer la solution d'essai par évaporation jusqu'à obtenir quelques ml.

Deux ou trois gouttes de la solution de tungstate d'ammonium ou de sodium sont placées au centre d'un papier filtre de 8 à 10 cm de diamètre. Le papier filtre est plaçé sur une plaque de porcelaine ou sur un carreau blanc.

On laisse tomber 1-2 gouttes de HCl concentré à l'endroit mouillé par la solution de tungstène. On fait couler 8-10 gouttes d'alcool éthylique et l'on expose le papier filtre à la lumière solaire (de préference en dehors du laboratoire). Après quelques minutes, on voit apparaître un bord bleu autour du centre, coloré en blanc ou jaune pâle.

C'est précisément la coloration bleue qui est la réaction caractéristique du tungstène.

Pour le débutant il est nécessaire de se faire la main en utilisant des solutions de concentration connue afin de pouvoir mieux se rendre compte du degré de sensibilité de cette réaction photochimique.

RÉSUMÉ

Nous décrivons une réaction photochimique du type „micro", basée sur le fait que la radiation ultra-violette réduit le tungstène hexavalent (acide tungstique fraîchement préparé) en tungstène tétravalent, lorsque la réaction se passe en présence d'alcool éthylique. La méthode est simple et rapide, ayant l'avantage que d'autres éléments qui accompagnent d'habitude le tungstène, n'interfèrent pas. La sensibilité est de l'ordre de quelques γ de tungstène. La technique qui est décrite en détail peut aussi servir aux essais sur le terrain (mines, gisements).

SUMMARY

A micro-photochemical reaction is described, which is based on the fact that ultraviolet radiation reduces hexavalent tungsten (freshly prepared tungstic acid) to tetravalent tungsten in the presence of ethyl alcohol.

The method is simple and rapid, having the advantage that the other elements, which usually accompany tungsten, do not interfere.

Bibliographie p. 26.

The accuracy of the method is of the order of some γ of tungsten. The technique, which is described in detail, can also be used in field tests (mines, shafts).

ZUSAMMENFASSUNG

Eine photochemische Mikro-Reaktion wird beschrieben, welche auf der Tatsache beruht, dass sechswertiges Wolfram (frisch hergestellte Wolframsäure) durch ultraviolette Strahlen zu vierwertigem Wolfram reduziert wird, wenn die Reaktion in Gegenwart von Alkohol stattfindet. Die Methode ist einfach und rasch und hat den Vorteil, dass andere Elemente, welche das Wolfram im Allgemeinen begleiten, nicht stören. Die Empfindlichkeit ist von der Grössenordnung von einigen γ Wolfram. Das Verfahren, welches genau beschrieben wird, kann auch zu Versuchen im Gelände (Bergwerke, Schichten) dienen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. BENNRATH, *Z. wiss. Phot.*, 16 (1917) 256.
[2] VAN LIEMPT, *Chem. News*, 132 (1926) 357.
[3] S. GOSH ET A. K. BHATTACHARAYA, *Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad*, 2 (1932) 29.
[4] G. BIELER, *Ann. Chim.*, 12ième Série, 2 (1947) 521.
[5] ARTHUR DE SOUSA, Communication à l'Académie des Sciences de Lisbonne, le 7 Fév. 1952.

Reçu le 13 février 1952

THE EFFECT OF ACIDITY UPON THE CONTAMINATION OF TIN(IV) SULFIDE BY COBALT

by

S. H. SIMONSEN AND M. H. BOOTH

The University of Texas, Austin, Texas (U.S.A.)

The coprecipitation of cobalt by tin (IV) sulfide (referred to in the future only as tin sulfide) was first reported by AUGER AND ODINOT[1]. Tin sulfide was precipitated from solutions containing about 24 mg cobalt and 45 mg tin (IV) and ranging from 0.14 to 2.0 *M* in hydrochloric acid. Cobalt was found in all the precipitates, despite the fact that the tin was incompletely precipitated at the highest acid concentration. The amount of cobalt carried down was almost in inverse proportion to the acidity of the solution.

FEIGL[2] also studied the coprecipitation of cobalt by tin sulfide. He precipitated the tin sulfide from 1 : 1 hydrochloric acid solutions containing varying amounts of tin and cobalt and confirmed the work of AUGER AND ODINOT.

A very complete study was made by FLAGG[3] in which the amount of cobalt found in the precipitate was measured directly by the use of radioactive cobalt. Precipitates were prepared from solutions containing varying amounts of cobalt and tin and from 0.3 and 1.0 *M* hydrochloric acid solutions. Time of ageing and temperature of precipitation were also varied. This investigation showed that the log mg Co/g SnS_2 vs. log mg Co/100 ml relation was followed; that with small amounts of cobalt with respect to amount of tin, the per cent. cobalt in the precipitate increased with time of ageing (up to 100 per cent. after thirteen days), but that with large amounts of cobalt, ageing resulted in a slight decrease in the per cent. of cobalt found in the precipitate; that coprecipitation decreased with increased acidity and with increased temperature of precipitation; and that the cobalt was actually coprecipitated as the sulfide as evidenced by the brown color of the precipitate.

Because all the above investigations involved precipitation from fairly concentrated acid solutions, it seemed desirable to investigate the extent of coprecipitation in more dilute acid solutions. The following is a study of the carrying down of cobalt by tin sulfide from solutions of varying acid concentration. The other experimental factors, such as concentration of cobalt and tin, period of ageing, temperature of precipitation, were held as constant as possible.

References p. 30.

EXPERIMENTAL

Materials

A standard cobalt solution was prepared by dissolving a weighed amount of cobalt chloride hexahydrate (Merck, Reagent Grade) in distilled water.

A standard tin (IV) solution was prepared by dissolving a carefully weighed amount of tin (IV) chloride pentahydrate (Eimer and Amend, Analyzed) in distilled water, with sufficient hydrochloric acid to prevent hydrolysis.

A 0.2 per cent. gelatin solution for use as a maximum suppressor was prepared by dissolving 0.200 g powdered gelatin in 100 ml of freshly boiled distilled water cooled to 50° C. Two drops of toluene were added as a preservative. Fresh gelatin solutions were prepared weekly.

Triple distilled mercury was used in the dropping mercury electrode.

Apparatus

pH measurements were made with a Beckman pH Meter, Model H-2, with an accuracy of $\pm$ 0.05 pH unit.

A Fisher Electropode was used for the polarographic analysis of the cobalt. The solutions were electrolyzed in a Heyrovsky type cell and all voltages were measured against the pool. The cell was maintained at 30° $\pm$ 0.5° C.

Procedure

Sufficient volumes of the standard solutions of cobalt and tin to give 100 mg each were diluted in a volumetric flask to nearly 100 ml with 0.3 *M* potassium chloride solution, and the pH was adjusted to approximately the desired value with concentrated hydrochloric acid and/or potassium hydroxide solution. The solution was then diluted to within 1 or 2 ml of the mark and the pH exactly adjusted with dilute hydrochloric acid or potassium hydroxide solution. Final dilution to the mark did not change the pH measurably. The solution was then transferred to a 250 ml Erlenmeyer flask, heated to boiling, and gassed with a rapid stream of hydrogen sulfide for five minutes. The flask was then stoppered and allowed to stand for 45 minutes, with vigorous shaking at regular intervals. The precipitate was filtered on 589 S and S, Blue Ribbon, paper and washed with 0.3 *M* potassium chloride solution saturated with hydrogen sulfide until all the cobalt was removed. The combined filtrate and washings were boiled to remove the hydrogen sulfide, the pH of the resulting solution adjusted to 3.5 and transferred to a 200 ml volumetric flask. Twenty ml of 0.2 per cent. gelatin were added and the solution diluted to the mark with 0.3 *M* potassium chloride solution. A corresponding blank was run at each pH value in which the tin was omitted; all other steps in the preparation of the blank were identical with the actual run. The cobalt in the filtrate and washings was determined polarographically after removing the dissolved oxygen by gassing the solution with nitrogen for fifteen minutes. The diffusion current was measured by determining the residual current at —1.20 volts applied and the diffusion current at —1.70 volts. The

References p. 30.

method of calibration consisted of preparation of a series of solutions of varying concentrations of cobalt by successive dilutions of the standard stock solution. A calibration curve was then made by plotting diffusion current vs. concentration.

DISCUSSION

The acidity was varied from pH 1.0 to 4.5, and the amount of cobalt carried down by the tin sulfide was determined polarographically from the difference between the original amount of cobalt and the amount of cobalt found in the filtrate. At these pH values the tin was hydrolyzed and the sulfide was formed from the metastannic acid rather than from the tin (IV) ion. The precipitate was formed in a solution containing potassium chloride because the tin sulfide formed in solutions of pH 1.0 to 2.0 tended to peptize, making filtration difficult. The presence of the electrolyte aided the coagulation of the precipitate. Potassium chloride was chosen because it was also used for the indifferent electrolyte in the polarographic determination of the cobalt in the filtrate. At pH values of 3.0 and above, cobalt sulfide was precipitated in the blank during the ageing process and the amount precipitated increased with decreasing acidity. The tin sulfide became darker in color as the acidity decreased, indicating that the cobalt was carried down as the sulfide.

The results are summarized in the accompanying table.

pH	mg Co in filtrate	mg Co in blank	mg Co in precipitate	Total % Co in precipitate	% Co Post-pptd.	% Co Co-pptd.
1.0	96.0	98.0	2.0	2.0	0	2.0
1.5	96.0	98.0	2.0	2.0	0	2.0
2.0	96.0	98.4	2.0	2.0	0	2.0
2.5	93.0	98.0	5.0	5.1	0	5.1
3.0	86.0	91.0	12.0	12.3	7.2	5.1
3.5	86.0	88.0	12.0	12.3	10.2	2.1
4.0	80.0	81.0	19.0	19.4	17.4	2.0
4.5	69.0	71.0	29.0	27.6	27.6	2.0

The following discussion offers a possible explanation for the observed results. It is seen that at a pH of 3.0 the cobalt sulfide begins to precipitate, and at higher pH values the amount of cobalt post-precipitated with the tin sulfide increases rapidly. From pH 1.0 to 2.0 the amount of cobalt coprecipitated is constant. Due to the large amount of cobalt originally present, all the available surface of the tin sulfide must be covered with adsorbed cobalt, thus accounting for the constancy of the percentage of adsorbed cobalt. The conditions under which the cobalt is precipitated in the blank are considerably different from the conditions when particles of tin sulfide are present. The particles probably furnish nuclei which aid in the formation of cobalt sulfide particles and the post-precipitation of the cobalt sulfide occurs at a slightly lower pH than when no particles

References p. 30.

of tin sulfide are present. The diffucilty of nucleation is evidenced by the slowness with which the cobalt sulfide forms in the blank. Precipitation is not noted immediately, but requires an ageing period. This would explain the apparent maximum in the percentage of coprecipitated cobalt at pH 2.5 and 3.0. At pH 3.5 and higher the sulfide ion concentration is sufficiently large to allow nucleation of primary cobalt sulfide particles without the aid of the tin sulfide particles, and the cobalt sulfide precipitates along with the tin. The amount of cobalt remaining in solution is still sufficiently large to saturate the surface of the mixed tin sulfide and cobalt sulfide so that the percentage adsorbed is still a constant value.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank The University of Texas Research Institute for a grant which supported this research project.

SUMMARY

Tin sulfide was precipitated from solutions containing 100 mg cobalt and 100 mg tin and the acidity of the solutions was varied from pH 1.0 to 4.5. A possible explanation of the experimental results was offered. With the large amount of cobalt present it was found that the surface of the precipitated sulfide was saturated by adsorbed cobalt and that the amount adsorbed did not vary within the pH range studied. The pH at which the cobalt sulfide first precipitated was lower in the presence of tin sulfide than in the blank where no particles were present. The amount of cobalt adsorbed by the tin sulfide agreed well with the values obtained by FLAGG[3] under similar conditions and with the values obtained by FEIGL[2].

RÉSUMÉ

Le sulfure d'étain a été précipité de solutions acides (de pH 1 à 4.5), renfermant 100 mg de cobalt et 100 mg d'étain. Il est possible d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus. On remarque qu'en présence de grandes quantités de cobalt, la surface du sulfure précipité est saturée de cobalt adsorbé et la quantité adsorbée est indépendante du pH, dans les limites étudiées (pH 1 à 4.5). Le pH de précipitation du sulfure de cobalt est abaissé en présence de sulfure d'étain. La quantité de cobalt adsorbée par le sulfure d'étain correspond bien aux valeurs données par FLAGG[3], dans des conditions semblables, et par FEIGL[2].

ZUSAMMENFASSUNG

Zinnsulfid wurde aus Lösungen, welche 100 mg Kobalt und 100 mg Zinn enthielten, gefällt, wobei der Säuregrad der Lösung von pH 1.0 bis 4.5 variiert wurde. Es ist möglich die Versuchsergebnisse zu erklären. Es wurde gefunden, dass in Gegenwart grosser Menge von Kobalt, die Oberfläche des gefällten Sulfides mit adsorbiertem Kobalt gesättigt war und dass die adsorbierte Menge innerhalb des untersuchten pH-Bereiches nicht variierte. Das pH, bei welchem das Kobaltsulfid zu präzipitieren beginnt, war in Gegenwart von Zinnsulfid herabgesetzt. Die vom Zinnsulfid adsorbierte Kobaltmenge war in Übereinstimmung mit den Werten, welche FLAGG[3] unter ähnlichen Bedingungen fand, und ebenfalls mit den Werten von FEIGL[2].

REFERENCES

1 V. AUGER AND L. ODINOT, *Compt. rend.*, 178 (1914) 710.
2 F. FEIGL, *Z. Anal. Chem.*, 65 (1924) 25.
3 J. F. FLAGG, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3150.

Received August 29th, 1951

STUDIES IN THE SEPARATION OF PHOSPHATE IN ELEMENTARY QUALITATIVE ANALYSIS

III. RAPID PREPARATION OF THE REAGENT USING ALKYL TITANATES

by

A. J. NUTTEN AND W. I. STEPHEN

Chemistry Department, The University, Birmingham (England)

A solution of orthotitanic acid in nitric acid has been used for the removal of the interfering phosphate ion in elementary qualitative analysis[1]. The procedure has proved more convenient than most existing methods. Thus, it is simple and rapid, and, in addition, the reagent is comparatively inexpensive. Recently, NUTTEN[2] has published figures for the recoveries of several cations from solutions from which the phosphate ion had been removed by the titanium method. In general, cation recoveries were sufficiently satisfactory for qualitative purposes. More recently, NUTTEN AND STEPHEN[3] have recommended the use of chromotropic acid and hydrogen peroxide for the detection of excess reagent.

The preparation of the reagent is lengthy and somewhat empirical. It involves the preparation of orthotitanic acid and its immediate filtration and solution in concentrated nitric acid to form a saturated solution, which is then diluted to 3*N* with respect to this acid. The freshly precipitated orthotitanic acid is gelatinous in nature and filters slowly. The precipitate ages rapidly and becomes insoluble in the nitric acid, with the result that it is difficult to ascertain when the saturation limit has been reached.

It occurred to us that certain commercially available alkyl titanates might be used with advantage in the preparation of the reagent. In addition, it was thought that, if these substances hydrolysed slowly, they would furnish more granular titanium phosphate precipitates than were obtained with the original method. It was found, however, that in all cases hydrolysis was instantaneous, and that the titanium phosphate precipitates were still somewhat gelatinous.

These alkyl titanates provided a reagent of accurately known titanium content, which could be readily prepared without the intermediate preparation and subsequent filtration of orthotitanic acid. The titanic esters examined were those of methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl and *n*-butyl alcohols. When these esters were dissolved in 3*N* nitric acid and the solutions used as reagent for the removal of the phosphate ion, it was found that the small amount of alcohol present did not interfere with subsequent cation analysis. All the esters proved

References p. 32.

satisfactory as reagents, although the *iso*-propyl and ethyl titanate reagents deposited some titanium dioxide after standing seven days. The others remained unchanged even after standing 4 weeks. The *iso*-propyl titanate is the least expensive and is available commercially. *n*-Butyl titanate, which is also available commercially and is less expensive than the original reagent, is recommended as the best reagent. One advantage, which this material possesses, is that most of the alcohol in the reagent separates out as an insoluble layer which can easily be removed.

EXPERIMENTAL

Reagents

Five per cent. w/v solutions of the esters in 3*N* nitric acid were prepared by dissolving the following amounts to give 1 litre of solution. The ethyl titanate reagent was stored in a loose-stoppered bottle.

methyl	74.1 g
ethyl	98.2 g
n-propyl, *iso*-propyl	122.4 g
n-butyl	146.6 g

Procedure

The procedure for the removal of the phosphate ion was followed according to the original method, except that 10 ml of the above solutions were used as reagent.

ACKNOWLEDGEMENT

Thanks are due to Peter Spence and Sons, Ltd., Widnes, for a gift of the titanic esters used in this work.

SUMMARY

Certain alkyl titanates in nitric acid solution have been used as reagents for the removal of the interfering phosphate ion in qualitative analysis.

The *n*-butyl titanate reagent is recommended as most suitable for this purpose.

RÉSUMÉ

Certains titanates d'alcoyle, en solution dans l'acide nitrique, ont été utilisés comme réactif pour l'élimination des ions phosphoriques dans l'analyse qualitative.

Le titanate de *n*-butyle est recommandé.

ZUSAMMENFASSUNG

Gewisse Alkyltitanate in salpetersaurer Lösung wurden als Reagens zur Entfernung störender Phosphationen in der qualitativen Analyse verwendet.

Das *n*-Butyltitanat-Reagens ist zu diesem Zwecke am geeignetsten.

REFERENCES

1 A. J. NUTTEN AND L. SABISTON, *Analyst*, 74 (1949) 139.
2 A. J. NUTTEN, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 340.
3 A. J. NUTTEN AND W. I. STEPHEN, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 448.

Received April 1st, 1952

THE DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF VANADIUM IN THE PRESENCE OF LARGE AMOUNTS OF URANIUM

by

S. H. SIMONSEN

The University of Texas, Austin, Texas (U.S.A.)

Whereas vanadium can be determined without interference from uranium by the method of HAMNER[1], the color of large amounts of uranium salts masks the end point when small amounts of vanadium are titrated with a 0.0200 *N* solution of potassium permanganate. In this investigation preliminary separation was made by extracting vanadium cupferrate with chloroform. The chloroform extraction of vanadium cupferrate has been used by WILLIAMS AND BARNARD[2] for concentrating vanadium and other members of the cupferrate group for spectrographic analysis. It has also been used for removal of vanadium and other elements that interfere in the determination of uranium[3,4].

EXPERIMENTAL

Reagents

A 0.0200 *N* solution of potassium permanganate was prepared by volumetric dilution of a 0.1000 *N* solution. The concentration of the 0.0200 *N* solution was verified before use by standardization against sodium oxalate according to the method of HILLEBRAND AND LUNDELL[5].

A standard vanadium solution, containing one mg of vanadium per ml, was prepared by dissolving 0.1785 g of C. P. vanadium pentoxide by heating with 40 ml of 1 : 1 sulfuric acid. After dissolution was complete, the solution was cooled, diluted to 150 ml and heated to take all salts into solution. The cooled solution was then diluted to one litre in a volumetric flask.

A stock uranium solution, containing 0.10 g U_3O_8 per ml, was prepared by dissolving a weighed amount of C. P. uranium oxide in hot 1 : 1 sulfuric acid. The cooled solution was diluted, boiled to dissolve all salts, cooled, and diluted to one litre.

0.5 % potassium permanganate solution.

0.1 *N* ferrous ammonium sulfate solution, made sufficiently acid with sulfuric acid to prevent hydrolysis.

0.1 % potassium ferricyanide solution, prepared daily.

15 % ammonium persulfate solution, prepared daily.

6 % aqueous solution of cupferron, prepared daily.

References p. 36.

Procedure

To determine the accuracy of the titration of small amounts of vanadium with 0.0200 *N* potassium permanganate solution, a number of preliminary titrations were made with known amounts of vanadium. To aliquots of the standard vanadium solution were added 10 ml of 1 : 1 sulfuric acid and sufficient water to give a volume of approximately 50 ml. Sufficient 0.5 % potassium permanganate to give the solution a permanent pink tinge was added to oxidize any vanadium present in its lower oxidation states. Five ml of 0.1 *N* ferrous ammonium sulfate were added, and the solution stirred for one minute. Eight ml of freshly prepared, cold 15 % ammonium persulfate solution were added and the solution stirred vigorously. Complete oxidation of the excess ferrous ion was tested by placing a drop of the solution on a spot plate with a drop of 0.1 % potassium ferricyanide solution. The solution was immediately titrated with the 0.0200 *N* potassium permanganate to the usual pink end point, which persisted for one minute. A blank of distilled water and sulfuric acid was carried through all the steps of the procedure. Table I shows the results obtained.

TABLE I

mg Vanadium Present	mg Vanadium Found
0.51	0.48
	0.48
1.02	1.01
	1.01
2.04	2.03
	2.04
10.2	10.2
	10.2

Solutions containing 1.000 g of uranium oxide and varying amounts of vanadium were acidified with 40 ml of 1 : 1 sulfuric acid and diluted to approximately 100 ml. The uranium and vanadium were oxidized by adding a slight excess of 0.5 % potassium permanganate, and the solution was transferred to a 250-ml separatory funnel. An excess of 6 % cupferron solution was added, the mixture shaken well, and extracted with 30 ml of chloroform. The chloroform layer was drawn off into a 250-ml beaker and the acid layer extracted with an additional 30 ml of chloroform, which was combined with the first extract. To the chloroform solution were added 10 ml of 1 : 1 sulfuric acid and the mixture carefully evaporated on a hot plate. After the chloroform had been driven off, 20 ml of concentrated

References p. 36.

nitric acid and 3 ml of 72 % perchloric acid were added and the solution taken to fumes of sulfuric acid to destroy the cupferron complex and the excess cupferron. After cooling, 50 ml of distilled water were added and the solution boiled to dissolve all salts. The cooled solution was then titrated as described above. Triplicate samples containing 5.000 g of uranium oxide and 1.02 mg of vanadium were determined by the same procedure. The results are given in Table II.

TABLE II

	mg Vanadium Present	mg Vanadium Found	
A. 5.000 g U_3O_8	1.02		0.99
			1.02
			1.02
		Average	1.01
B. 1.000 g U_3O_8	3.06		3.11
			3.06
			3.06
		Average	3.08
	5.10		5.10
			5.10
			5.10
		Average	5.10

SUMMARY

To eliminate the color interference of large amounts of uranium in the determination of vanadium by the HAMNER method, the vanadium was separated prior to titration by the extraction of vanadium cupferrate with chloroform. The chloroform extract was evaporated with sulfuric acid and the excess cupferron removed by oxidation with nitric acid and perchloric acid. The vanadium was reduced with ferrous ammonium sulfate solution, the excess ferrous ion oxidized with ammonium persulfate, and the vanadium (IV) titrated with 0.02 *N* potassium permanganate. As little as 1.02 mg of vanadium in the presence of 5 g of uranium oxide was determined accurately by this method.

RÉSUMÉ

Lors du dosage du vanadium d'après la méthode de HAMNER, l'uranium gêne par sa coloration. On propose de séparer le vanadium, au préalable, par le cupferron et d'effectuer une extraction dans le chloroforme. On ajoute de l'acide sulfurique à l'extrait et on évapore; le cupferron en excès est détruit par oxydation au moyen d'acide nitrique et d'acide perchlorique. Le vanadium est ensuite réduit par une solution de sel de Mohr, le fer(II) en excès est oxydé par le persulfate d'ammonium et le vanadium (IV) est titré par le permanganate de potassium 0.02 *N*. On peut doser avec précision jusqu'à 1.02 mg de vanadium, en présence de 5 g d'oxyde d'uranium.

References p. 36.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Bestimmung von Vanadium nach der Methode von HAMNER stört Uran (in grossen Mengen) wegen seiner Färbung. Es wird vorgeschlagen, das Vanadium vor der Titration als Vanadium-kupferrat mit Chloroform zu extrahieren. Der Chloroformextrakt wird nach Zugabe von Schwefelsäure eingedampft und das überschüssige Kupferron durch Oxydation mit Salpetersäure und Perchlorsäure entfernt. Dann wird das Vanadium mit Ferroammoniumsulfat-Lösung reduziert, der Überschuss an Ferro-Ionen mit Ammoniumpersulfat oxydiert und das Vanadium (IV) mit 0.02 *N* Kaliumpermanganat titriert. Bis zu 1.02 mg Vanadium konnten mit Hilfe dieser Methode in Gegenwart von 5 g Uranoxyd genau bestimmt werden.

REFERENCES

1 H. L. HAMNER, *Met. Chem. Eng.*, 17 (1917) 206.
2 J. P. WILLIAMS AND R. L. BARNARD, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, p. 460, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1950); Report A-2912, January, 1946, Vol. II, p. 250.
3 L. A. HADDOCK, *op. cit.*, p. 460; Report BR-66, Nov. 3, 1942.
4 P. MEUNIER, *Compt. rend.*, 199 (1934) 1250.
5 W. F. HILLEBRAND AND G. E. F. LUNDELL, *Applied Inorganic Analysis*, pp. 144-147, John Wiley and Sons, Inc., New York (1929).

Received September 18th, 1951

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE RAPIDE DU BÉRYLLIUM DANS LES BÉRYLS

par

J. HURÉ, M. KREMER ET F. LE BERQUIER

Commissariat à l'Energie Atomique, Service de Chimie Appliquée, Fontenay-aux-Roses (France)

Cette étude a été faite à la suite de la publication de PRIBIL ET KUCHARSKY[1] qui ont étudié la précipitation de l'hydroxyde de béryllium par l'ammoniaque en présence de complexon II.

Les auteurs ont constaté que l'hydroxyde de béryllium précipite quantitativement alors que la plupart des métaux di et trivalents sont fortement complexés et restent en solution.

Ils ont appliqué leurs essais à l'analyse des béryls, mais la gravimétrie du béryllium sous forme d'oxyde présente quelques inconvénients:

Adsorption d'impuretés par l'hydroxyde.

Légèreté du précipité qui nécessite l'attaque d'un poids plus grand de minerai.

Dans le cas où le béryl contient des phosphates, une séparation préalable de ceux-ci devient nécessaire.

C'est pourquoi, reprenant l'idée de PRIBIL ET KUCHARSKY, nous avons préféré orienter nos essais sur la précipitation du phosphate d'ammonium et de béryllium en présence de complexon.

I. ESSAIS SYNTHÉTIQUES

Réactifs

1. *Chlorure de béryllium:* 1.25 g de métal spectrographiquement pur est attaqué par 25 ml d'acide chlorhydrique R.P. concentré. La solution est diluée à 1,000 ml par l'eau distillée.

2. *Chlorure d'aluminium:* 12.4 g de métal sont attaqués par HCl concentré. La solution est étendue à 1,000 ml par l'eau distillée.

3. *Chlorure ferrique:* du chlorure ferrique R.P. est mis en solution dans l'eau. Le dosage du fer comme oxyde donne: 2.2 g de fer par 1,000 ml de solution.

4. *Chlorure de calcium:* 1.25 g de métal est attaqué par l'acide chlorhydrique et dilué à 1,000 ml.

5. *Complexon II* (de la maison Siegfried, Zofingue-Suisse): 30 g de complexon

Bibliographie p. 41.

sont mélangés avec un peu d'eau distillée. On ajoute de l'ammoniaque concentrée jusque vers pH 5 et on dilue avec de l'eau distillée à 200 ml.

6. *Phosphate mono-ammonique R.P.:* solution aqueuse à 20 %.
7. *Acétate d'ammonium R.P.:* solution aqueuse à 15 %.
8. *Tampon acétique:* acétate d'ammonium $M/2$ } 1,000 ml
   acide acétique $M/2$ }
9. *Eau de lavage:* eau distillée contenant 5 % de tampon acétique et ajustée au pH de précipitation du phosphate à l'aide d'un pH mètre: pH = 5.0-5.2-5.5.

A. *Précipitation du phosphate d'ammonium et de béryllium en présence de complexon II*

A 10 ml de la solution de chlorure de béryllium sont ajoutés:

— 5 ml de phosphate mono-ammonique
— 5 ml de complexon.

La solution est amenée d'abord vers pH 2 avec l'ammoniaque $4N$ (1/3), puis au pH voulu avec l'acétate d'ammonium. (Les pH sont ajustés au pH mètre). (pH = 5.0-5.2-5.5)

Elle est diluée à 100 ml et portée à ébullition pendant 2 minutes. On la laisse reposer au bain-marie pendant 1/2 heure. On filtre sur papier filtre à filtration lente et lave 2 ou 3 fois avec la solution de lavage.

Le filtre contenant le précipité est remis dans le bécher qui a servi à la précipitation. Le précipité est redissous par un peu d'acide chlorhydrique $6N$ (1/2) chaud et une deuxième précipitation est effectuée dans les mêmes conditions que la première, mais en ajoutant seulement 1 ml de phosphate mono-ammonique. Dans les deux précipitations, on doit veiller à ce que le précipité soit bien cristallisé avant de le filtrer. On filtre et lave avec la solution de lavage jusqu'à disparition des chlorures.

On calcine dans un creuset de silice à 900-1000°.

Be théorique mg	pH	Be trouvé	erreur (mg) Be
12.50	5.0	12.48	—0.02
12.50	5.2	12.58	+0.08
12.50	5.5	12.43	—0.07

B. *Précipitation du béryllium en présence de sels d'aluminium, fer, calcium*

Nous recommençons les essais précédents en ajoutant à la solution de chlorure de béryllium des quantités variables de sels d'aluminium, de fer trivalent et de calcium.

Bibliographie p. 41.

Nous faisons varier la concentration de complexon et nous adoptons comme pH de précipitation du phosphate: pH = 5.0.

Sur les pyrophosphates de béryllium, l'analyse spectrographique ne décèle aucune trace d'aluminium, fer ou calcium.

Be théorique mg	Complexon ml		Al^{+3} mg	Fe^{+3} mg	Ca^{+2} mg	Be mg trouvé	erreur (mg) Be
12.50	1ère précip. phosp.	5	25	—	—	12.61	+ 0.11
	2ème précip. phosp.	5					
12.50	1ère :	10	25	—	—	12.46	— 0.04
	2ème :	5					
12.50	1ère :	15	50	—	—	12.48	— 0.02
	2ème :	5					
12.50	1ère :	15	50	—	—	12.54	+ 0.04
	2ème :	5					
12.50	1ère :	15	—	6.60	—	12.45	— 0.05
	2ème :	5					
12.50	1ère :	10	—	13.2	—	12.52	+ 0.02
	2ème :	5					
12.50	1ère :	10	—	—	6.25	12.46	— 0.04
	2ème :	5					
12.50	1ère :	10	—	—	12.5	12.57	+ 0.07
	2ème :	5					

II. APPLICATIONS: ANALYSES DES BÉRYLS

A la suite de ces essais, nous sommes passés directement au dosage du béryllium dans les béryls. Les béryls sur lesquels nous avons travaillé avaient été analysés par deux méthodes:

1°. Une méthode colorimétrique d'après MEECK ET BANKS[2].

2°. Une méthode gravimétrique qui utilise, après une séparation à l'oxine, la précipitation de phosphate d'ammonium et de béryllium à pH 5.0.

Le minerai est broyé finement jusqu'à passage sans refus à la maille 200. Après quartage, on fait une prise de 0.5 g du minerai. On le mélange intimement avec 5 g de peroxyde de sodium R.P. dans un creuset de nickel.

Bibliographie p. 41.

Le frittage se fait au four électrique à une température de 550 à 580° pendant 3/4 d'heure.

La masse est reprise dans un bécher avec un peu d'eau distillée. Le creuset de nickel est d'abord rincé avec de l'eau distillée, puis avec un peu d'acide chlorhydrique normal (1/12). La solution est acidifiée par l'acide chlorhydrique et mise à bouillir quelques minutes.

On ajoute alors 15 ml d'acide perchlorique R.P. concentré et on évapore la solution à sec pour insolubiliser la silice.

Le résidu est repris par 10 ml d'acide chlorhydrique 6*N* (1/2). On chauffe à ébullition, puis on dilue par 30 ml d'eau. On filtre sur papier filtre à filtration rapide et lave avec de l'eau chaude contenant 2 % d'acide chlorhydrique.

Le résidu de silice est calciné dans un creuset de platine. On ajoute ensuite dans le creuset 2 ml d'acide sulfurique normal (1/36) et 5 ml d'acide fluorhydrique concentré et évapore à sec au bain de sable. Le résidu est repris par 5 ml d'acide sulfurique 4*N* (1/9) en chauffant doucement. Généralement tout se redissout. S'il reste un insoluble, on évapore à sec à nouveau sans filtrer et on finit par une fusion au pyrosulfate de potassium ou sodium.

La reprise de la fusion au pyrosulfate ou la reprise par l'acide sulfurique sont ajoutées au premier filtrat. La solution est ramenée à 100 ml par évaporation. On y ajoute 10 ml de complexon II, 5 ml de phosphate mono-ammonique et on fait la précipitation du phosphate d'ammonium et de béryllium comme il a été indiqué précédemment.

Pour la deuxième précipitation, il est seulement ajouté 5 ml de complexon et 1 ml de phosphate mono-ammonique.

Le précipité est calciné à 900-1000° et pesé comme pyrophosphate de béryllium: $Be_2P_2O_7$.

Les résultats trouvés par les diverses méthodes sont consignés dans le tableau suivant:

Gravimétrie BeO %	Colorimétrie BeO %	Méthode au Complexon - BeO %
12.60	12.30	12.55
11.90	11.90	11.95
11.20	10.95	11.15

III. CONCLUSION

En conclusion, nous pouvons affirmer que cette étude réalise un progrès sur la gravimétrie classique et donne des résultats excellents avec une précision d'au moins 2 % (erreur relative).

L'analyse spectrographique faite sur les pyrophosphates de béryllium montre, en outre, que ces précipités sont très propres et n'ont entraîné aucune impureté.

Bibliographie p. 41.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier M. le Professeur G. CHARLOT (Paris) qui nous a aidé de ses conseils.

RÉSUMÉ

Après attaque du béryl par frittage du minerai broyé avec le peroxyde de sodium et élimination de la silice, le béryllium est précipité directement dans le filtrat par le phosphate mono-ammonique en présence de complexon II ou acide éthylène diamino-tétra-acétique.

Le complexon II complexe et retient en solution les autres métaux contenus dans le béryl, mais permet la précipitation quantitative du phosphate d'ammonium et de béryllium qui est calciné à 1000° et pesé comme pyrophosphate de béryllium: $Be_2P_2O_7$.

SUMMARY

After attacking the beryl by fusing the powdered mineral with sodium peroxide and eliminating silica, beryllium is precipitated directly in the filtrate by mono-ammonium phosphate in the presence of complexon II or ethylene diamino-tetra-acetic acid.

Complexon II forms complexes and retains in the solution the other metals contained in beryl, but permits the quantitative precipitation of ammonium phosphate and beryllium which is calcined at 1000° and weighed out as beryllium pyrophosphate, $Be_2P_2O_7$.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Bestimmung des Berylliums in Beryll wird das Mineral gemahlen und durch Fritten mit Natriumperoxyd aufgeschlossen; die Kieselsäure wird entfernt und das Beryllium direkt im Filtrat mit primärem Ammoniumphosphat in Gegenwart von Komplexon II, oder Äthylendiamin-tetraessigsäure gefällt. Das Komplexon II hält die anderen im Beryll enthaltenen Metalle als Komplexverbindungen in Lösung, gestattet aber die quantitative Fällung des Ammonium-Beryllium-Phosphates, welches bei 1000° geglüht und als Beryllium-Pyrophosphat $Be_2P_2O_7$ gewogen wird.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. PRIBIL ET J. KUCHARSKY, *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.*, 15 (1950) 3 et 132.
[2] H. V. MEECK ET C. V. BANKS, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1512.

Reçu le 19 mars 1952

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF MIXTURES OF SULFONAMIDES. I

by

P. L. DE REEDER

The Hague (Netherlands)

This series of papers is part of an investigation, to which in November 1951 a prize was awarded from the Blomberg-funds of the State University at Leyden. It contains a few methods concerning the qualitative and quantitative analysis of mixtures of a number of therapeutically used sulfonamides. At present, the clinical importance of these mixtures is steadily increasing.

Mention must be made of the following restrictions:

1. The investigation was set up for the purpose of finding one or more methods, by which it would be possible to analyse *every* mixture of the sulfonamides which were taken into account. This means that a general scheme had to be elaborated.

2. We restricted ourselves to mixtures that did not contain more than 3 or 4 sulfonamides, so fairly simple techniques could be used.

3. Further it was assumed that the mixtures did not contain any other compounds besides sulfonamides. In the last article, however, a few techniques concerning extraction of sulfas from tablets and ointments will be briefly reviewed.

The sulfonamides which were taken into account are summarized in Table I. The trade names given there will be used throughout the present work. A list of synonyms may be found in NORTHEY[1].

A number of important properties can be derived from the structure. We give a brief survey:

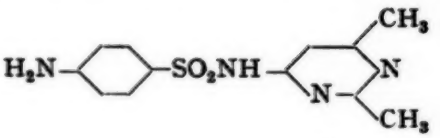
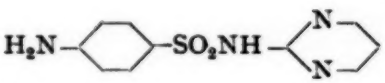
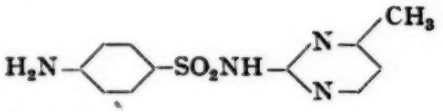
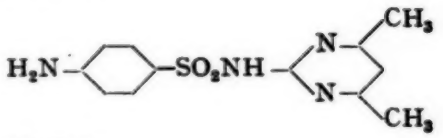
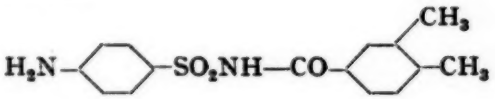
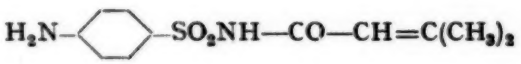
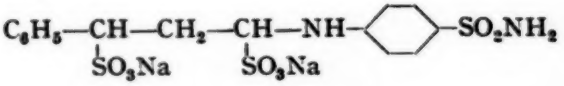
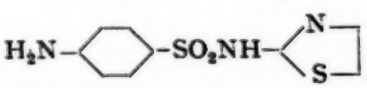
1. Sulfonamides with a free aromatic amino group can form salts with acids and are consequently readily soluble in dilute hydrochloric acid. A few hydrochlorides are sparingly soluble, however (irgafen, irgamid); hence they can easily be separated from the others.

The salts of a number of organic and inorganic acids (picric acid and silicotungstic acid, for example) are sparingly soluble in water and can be identified microchemically by their characteristic crystalline forms. We cannot use these salts, however, in the first part of our general scheme for qualitative analysis (separation of the components of the mixture), since they are only suitable for identification and confirmatory tests of the individual compounds. The same holds for many

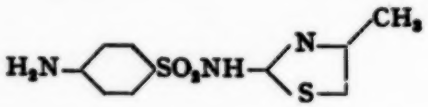
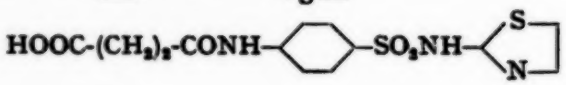
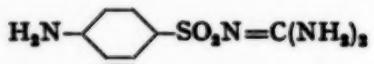
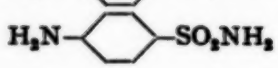
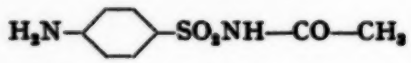
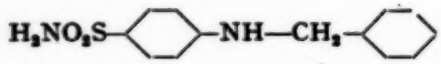
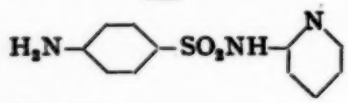
References p. 56.

other properties of the aromatic amino group: diazotization and coupling, reactions with furfurol, *p*-dimethyl-aminobenzaldehyde, sodium hypochlorite, phenol, lead dioxide, formaline, etc. Colours and precipitations, which occur during these reactions, are reviewed by many authors (see, for example, LAPIÈRE[2]), but, in general, they did not prove to be characteristic, neither for the sulfonamides as a group, nor for the individual compounds.

TABLE I

Name	Formula
Elkosin	
Sulfadiazine	
Sodium sulfadiazine	Na-salt
Sulfamerazine	
Sodium sulfamerazine	Na-salt
Sulfamezathine	
Sodium sulfamezathine	Na-salt
Irgafen	
Sodium irgafen	Na-salt
Irgamid	
Sodium irgamid	Na-salt
Soluseptazine	
Sulfathiazole	
Sodium sulfathiazole	Na-salt

References p. 56.

Name	Formula
Sulfamethyl-thiazole	
Succinylsulfa-thiazole	
Sulfaguanidine	
Sulfanilamide	
Sulfacetamide	
Sodium sulfacetamide	Na-salt
Septazine	
Sulfapyridine	
Sodium sulfapyridine	Na-salt

2. Soluseptazine, septazine and succinylsulfathiazole contain a secondary aromatic amino group. The last two compounds are sparingly soluble in HCl, however. In succinylsulfathiazol this is due to the neighbouring -CO- group and the benzene-nucleus (both are electron-attracting).

3. Since the H-atoms of the $-SO_2NH_2$ and $-SO_2NH$ groups are more or less acidic, the formation of salts is possible. The sulfonamides are soluble in dilute sodium hydroxyde solution, therefore. Irgafen is an exception, as it forms a sodium salt which is but sparingly soluble in dilute NaOH. Sulfaguanidine is insoluble in NaOH, since the $SO_2=N$-group does not contain ionic H-atoms.

Many salts of heavy metals are insoluble in water and can be used for microchemical identification.

4. Sulfonamides with the $-SO_2NH$-R group can be hydrolysed by boiling with concentrated acids; in general, however, the compounds R-NH_2 are not very useful for identification purposes, in view of the similarity of many of their physical and chemical properties (see LAPIÈRE[2], STAINIER AND LAPIÈRE[3], TRAVAGLI[4]).

In addition to these well-known properties, we shall make use of the different solubilities of the sulfonamides in a number of organic solvents. Many data on this subject have been published, but, since many are still lacking (or, sometimes,

References p. 56.

unreliable), we ourselves estimated another number of solubilities, using the technique of SCHULECK AND ROSZA[5]. Table II covers both data of the literature and of our own determinations.

The solubilities of the sulfonamides in chloroform, petroleum ether, diethylether and the higher alcohols are so slight, that we did not use these solvents in the various separations.

Many schemes have been published, by means of which the identity of an unknown, pure, sulfonamide can be established[6-23], These schemes are mainly based on more or less specific colour- and precipitation-reactions. However, not a single one is suitable for identifying the components of a mixture, since in this case previous separations are necessary.

Hitherto, a few investigations concerning the qualitative and quantitative analysis of various mixtures of sulfonamides have been published [16,22-29]. They all are dealing with particular cases, involving chiefly mixtures of two or three of the following: sulfathiazole, sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamezathine. Their results will be discussed subsequently, together with those of our own investigations.

TABLE II

	Water	CH_3OH	C_2H_5OH	7%HCl	5%NaOH	$(CH_3)_2CO$
Soluseptazine	+ + +	+	— —	+ +	+ +	—/— —
Sodium irgamid	+ + +					
Sodium irgafen	+ + +					
Sodium sulfadiazine	+ + +		+/—			
Sodium sulfamerazine	+ + +		+			— — —
Sodium sulfamezathine	+ + +		+/—			
Sodium sulfacetamide	+ + +		+/—			+/—
Sodium sulfapyridine	+ + +					
Sodium sulfathiazole	+ + +		+ +			
Sulfacetamide	+/—	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +
Sulfanilamide	+/—	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +
Sulfadiazine	— — —	— —	—/— —	+ + +	+ + +	—
Sulfamerazine	— — —	— —	—/— —	+ + +	+ + +	+ +
Sulfamezathine	— — —	— —	—	+ + +	+ + +	+ +
Elkosin	— —	— —	+ —	+ + +	+ + +	+/—
Sulfathiazol	— — —	+	+/—	+ + +	+ + +	+ +
Sulfamethylthiazol	— — —	—	—	+ + +	+ + +	+ +
Sulfapyridine	— — —	—	—	+ + +	+ + +	+ +
Irgafen	— —	+/+ +	+	— —	— —	+ +
Irgamid	— —	+ +	+ +	— —	+ + +	+ + +
Septazine	— — —	+ +	+ —	— —	— —	+ + +
Succinylsulfathiazole	— — —	—/— —	+	— —	+ +	+
Sulfaguanidine	— — —	+	+/—	+ + +	— — —	+/—

The investigations to be reported were divided into a number of separate general studies. These can be briefly summarized as follows:

References p. 56.

I. Qualitative analysis.
   a. Preliminary examinations.
   b. Separations and identity tests.
   c. Chromatography.

II. Quantitative analysis.
   a. Quantitative estimations without previous separation of the components of the mixture.
   b. Quantitative estimations after previous separation of the components of the mixture.

III. A few additional investigations.

The solubilities indicated hold at 20° C. Solubility-ranges are given instead of accurate values, since literature-data seldom agree mutually. The vast amount of literature, which is included in this table, is not further specified.

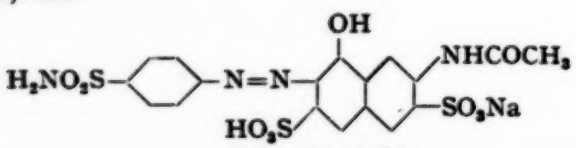
+ + +	Solubility 10 % or more	— — —	Solubility less than 0.1 %
+ +	Solubility 10-2 %	— —	Solubility 0.5-0.1 %
+	Solubility 2-1 %	—	Solubility 1-0.5 %

I. Qualitative analysis

Previous to separation of the mixture into well-defined groups and finally into its components, a number of preliminary examinations are made. The positive and negative evidences, thus obtained, are particularly useful as an aid in subsequent operations. The material to be tested must be available in relatively large quantities, however. Therefore, these methods can never become of clinical importance. Moreover, they take up a lot of time. Chromatographic methods supply this deficiencies, and for that reason will be separately and amply discussed. Though spectrometric methods as well are suitable for analysing small quantities of material, they have but little value in our case, since the spectra (in visible and ultraviolet regions) of the different sulfonamides are very like. A brief discussion about these spectra will be given in II. a.

a. Preliminary examinations

1. The outward aspect of the mixture rarely can give information concerning the presence or absence of certain sulfonamides. Most of these are colourless or sometimes faintly yellow. Only a few sulfas are coloured, for example prontosil soluble (blood red) and



prontosil soluble

other azo-sulfonamides. They are of little importance at present, however, and

References p. 56.

Fig. 1a (60×)

Fig. 1b (60×)

Fig. 1c (60×)

Fig. 1d (60×)

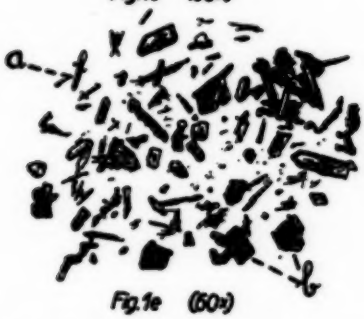


Fig. 1e (60×)

Fig. 1f (60×)

Fig. 1a. Mixture of sulfadiazine, sulfamezathine and sulfanilamide. Two different crystalline forms (a and b); may be also a third one ?
Fig. 1b. The mixture of Fig. 1a, after previous isolation from a tablet and recrystallisation from much alcohol.
Fig. 1c. Sulfathiazole and sulfadiazine.
Fig. 1d. Sulfathiazole and sulfadiazine, recrystallized from acetone after isolation.
Fig. 1e. Sulfaguanidine and sulfadiazine.
Fig. 1f. Irgamid and irgafen.

References p. 56.

no mixtures which contain them have been put on the market. Consequently, we did not implicate them in our investigations.

If the sample that is to be analysed is an aqueous solution, it can contain only water-soluble sulfonamides. In practice, this comes to the presence of one or more of the sodium salts of Table I. Only one of the azo-compounds mentioned is soluble in water (prontosil soluble); it colours the solution deeply red. All other compounds give colourless solutions.

Next, a little quantity of the solid mixture is microscopically examined. By this examination it is sometimes possible to establish the presence of two or three distinct compounds, which can be distinguished by differences in the crystals present. In commercial mixtures, the presence of characteristic and specific crystalline forms can hardly be expected; moreover, milling and mixing often destroy the initial forms. Consequently, by simple microscopical examination no conclusions can be drawn about the presence of some particular sulfonamide. On the other hand, if emphasis is placed not upon the crystal forms as a criterion for identification, but upon several geometric and optical properties of the crystal fragments, the findings may be conclusive as regards the mere number of components present. This knowledge may of course be very helpful in subsequent analysis.

Drawings of microscopic images of a few mixtures are given in Fig. 1. In this figure, crystal fragments that are clearly different from each other have been indicated by *a*, *b* and *c*. It is thus highly probable that they correspond with different components of the mixture.

Microscopical examination may be of greater value if it is attended with crystal-optical measurements (isotropy or anisotropy, sign of double refraction, angles of extinction, values of the different refraction indexes). A number of optical data has been given by KEENAN[30]. However, the performance of crystal-optical investigations is rather unfamiliar to the average pharmacist or chemist-analyst, so we have not included this part of the physical examination of solid mixtures in our work.

2. In aqueous solutions a test for the presence of sodium ions may be carried out. The following procedure was found to be adequate. To one drop of the solution to be tested sufficient acetic acid (3 %) is added to make it slightly acid (litmus paper). If a precipitation is formed, the solution is filtered. To one drop of the clear filtrate one drop of zinc-uranyl-acetate reagent (rather concentrated solution of zinc-uranyl-acetate, strongly acidified with acetic acid) is added. If the crystals of the triple-acetate do not separate, one drop of the original solution is evaporated to dryness and one drop of the reagent is added to the solid residue. Viewed under the microscope by transmitted light the characteristic monoclinic twins of tetrahedras possess an octahedral aspect; they appear to be colourless, but are in reality faintly yellow (Fig. 2).

References p. 56.

Fig. 2. Sodium zinc uranyl acetate (60 ×).

If the mixture to be tested is solid, it may be extracted with water and the aqueous solution so obtained tested for sodium.

A positive sodium reaction indicates the presence of one or more sodium sulfonamides. It must be borne in mind, however, that in addition to these salts, other sulfonamides may be present which are not sodium salts.

3. All sulfonamides decompose upon heating above the melting-point. At first, some form deeply coloured products (sulfanilamide: violet, sulfadiazine: red, sulfapyridine: yellow, then violet, etc.), next, they all decompose entirely into gaseous and liquid products (aniline, ammonia, sulphur dioxide) and a black residue. As a preliminary examination the expulsion of hydrogen sulfide and the appearance of a sublimate is of much importance.

3a. Hydrogen sulfide is expelled upon heating of one or more of the following:

Na-irgafen	sulfamerazine	Na-sulfamezathine
septazine	Na-sulfamerazine	sulfathiazole
soluseptazine	sulfamethylthiazole	Na-sulfathiazole
Na-irgamid	elkosin	succinylsulfathiazole
Na-sulfadiazine	sulfamezathine	

Noteworthy is the distinction between irgafen, irgamid and sulfadiazine (no expulsion of H_2S) and their sodium salts, which do expel H_2S. However, this apparently strange phenomenon was established beyond all doubt.

TABLE III

Compound	Sublimate	Melting-point	Outward appearance of the sublimate
Elkosin	6-amino-2,4-dimethyl-pyrimidine	181-183°	Yellow liquid, congeals to a nearly colourless, glassy mass.
Irgafen	3,4-dimethylbenzo-nitril	66°	Yellow, sometimes colourless liquid, congeals after some time to a soft mass.
Sulfadiazine and Na-sulfadiazine	2-aminopyrimidine	127-128°	Colourless solid; sometimes yellow parts, caused by aniline.
Sulfamerazine and sodium salt	4-methyl-2-amino-pyrimidine	159-160°	Colourless solid, sometimes yellow parts.
Sulfamezathine and sodium salt		152-153°	Colourless solid, sometimes yellow parts.
Sulfaguanidine	Ammonium sulfite, together with a little ammonium sulfate.	Sublimates	Colourless solid.

References p. 56.

The performance of the test is described below.

3b. Only a few sulfonamides give a sublimate on heating; therefore, its formation is the more characteristic. Moreover, a number of these few compounds are of great importance at present (sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamezathine), and may be found in nearly every mixture of sulfas. Good distinctive reactions for the compounds present in the sublimate are at hand, so the appearance of a sublimate is of great value as a preliminary test.

The compounds which may be found in the sublimate are included in Table III. It is remarkable that succinylsulfathiazole does not give a sublimate of succinic anhydride, and also that Na-irgafen does not give one like irgafen.

On macro-scale the heat test may be performed in the following way. A little quantity of the solid, previously dried* mixture is slowly heated in a little test-tube of hard glass. Only the extreme end of the tube is heated, while it is held nearly horizontally to prevent running back of condensing liquids. The substance melts and decomposition soon starts. Finally the tube is heated until dark-red-hot, while it is slowly rotated.

During heating a test-paper soaked in lead-acetate solution is placed in the upper end of the tube. Evolving of hydrogen sulphide is indicated by a brown or black colour.

When the decomposition has been completed, the tube is cooled and the sublimate is tested for the compounds mentioned in Table III (column 2).

The performance of the test on a micro-scale is described below. The formation of a sublimate on heating of elkosin, irgafen and sulfaguanidine and of the various sodium salts is not described in the literature. We identified the sublimating compounds by recrystallisation (dimethylbenzonitril: alcohol/water 1: 1) or resublimation (the other compounds) and determination of the melting point and microchemical reactions ($(NH_4)_2SO_3$, $(NH_4)_2SO_4$).

The compounds may be detected by means of the following reactions:

a. Raybin-reaction to prove the presence of 2-aminopyrimidine.
b. Saponification with conc. HCl, extraction with ether and sublimation of the residue after evaporation of the ether. Dimethylbenzoic acid is then detected in this sublimate.
c. Microchemical test for NH_4 with H_2PtCl_6.
d. Microchemical test for SO_3^{-2} with calcium acetate.

4-methyl-2-aminopyrimidine and 4,6-dimethyl-2-aminopyrimidine may be detected by means of the reaction of HUCKNALL AND TURFITT[16] but this reaction gives better results when it is carried out with the original mixture.

No reaction is available to prove the presence of 6-amino-2,4-dimethylpyrimidine (from elkosin).

A brief discussion of the reactions mentioned may follow.

* The mixture must be well dried, since the sublimating compounds (except $(NH_4)_2SO_3$) are all very soluble in water. If a solution has to be tested, it is evaporated to dryness on the water-bath; the residue is powdered and used in the heat test.

References p. 56.

a. The Raybin-reaction [31, 32]. A few mg of the sublimate is dissolved in 1 ml of a solution of resorcinol (5 %) in ethyl alcohol (96 %); 1 ml of concentrated sulfuric acid is then added. The temperature may rise to 80° C and a blood-red colour develops if 2-aminopyrimidine is present. Upon dilution with 25 ml ice-water and neutralisation with ammonia, the colour turns blue with a reddish tint. If sufficient aminopyrimidine is present, a red precipitation may be obtained by pouring the solution on ice and adding sodium bisulfite. This precipitation yields a blue colour when alkali or ammonia is added.

Especially the first blood-red colour is very sensitive. When carried out on a micro-scale, 0.01 mg aminopyrimidine may be detected.

In addition to this discussion, a few notes may follow.

1. It is essentially that the sublimate is added to the resorcinol-solution before addition of the sulfuric acid. The other sequence yields a faint colour or no colour at all.

2. The colour is most intensive after about 1 minute.

3. The reaction is completely specific for 2-aminopyrimidine. Sublimates of mixtures which did not contain sulfadiazine always gave a negative reaction.

A few aldehydes and ketones also give a colour reaction with resorcinol, but there is little chance, if any, of finding these in a mixture of sulfonamides.

4. Aminopyrimidine may also be obtained by acid hydrolysis of sulfadiazine and of sodium sulfadiazine (*cf.* structure). The Raybin-reaction may thus be performed with the original mixture itself. In this case, the solution is gently heated after addition of the sulfuric acid. The reaction is again completely specific for sulfadiazine and sodium sulfadiazine.

5. The other colour reactions, mentioned by RAYBIN[31] and performed with the blood-red solution, do not give conclusive evidence of the presence or absence of sulfadiazine or sodium sulfadiazine.

6. The presence of ammonium sulfite in the sublimate (from sulfaguanidine) causes evolution of sulfur dioxide on addition of sulfuric acid. This does not inhibit the reaction of aminopyrimidine.

7. The reaction may be carried out on a micro-scale by heating a sample of the mixture in a capillary that is placed in a metal block. The capillary must stick out about 1.5 cm over the block. 0.5-1 mg of the mixture is placed in the capillary and the inside of the upper part is cleaned by wiping with a piece of filter paper. The block is then heated to 300° C and held at this temperature for 15 minutes. The sublimate appears as a yellow or colourless, liquid or solid mass nearly 5 mm under the end of the capillary. After cooling, the upper part of the capillary is cut off and broken to pieces. The Raybin-reaction is now best performed in a white porcelain crucible with a few drops of resorcinol-solution and sulfuric acid.

b. Dimethylbenzonitril may be detected by the method of DE WOLFF[13]. 2 ml concentrated HCl are placed in a test tube and 10-50 mg of the sublimate added.

References p. 56.

The solution is boiled for 15 minutes; evaporated water is but sparingly supplied, so that after boiling has been completed only a small volume of the solution is left. After cooling, the solution is extracted with 2 ml of ether. The ethereous extract is dried with sodium sulfate for half an hour, and then evaporated to dryness in a small watch glass (diam. 1-2 cm). Next, the watch glass is covered with an object slide, which may be cooled by means of a piece of moistened cotton-wool, and the whole is placed on a metal block, which previously has been heated to 120-150° C. After about ten minutes the object slide is covered with a sublimate of 3,4-dimethylbenzoic acid. This substance can be further identified in the following ways:

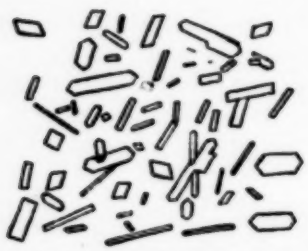


Fig. 3. Sublimate of 3,4-dimethylbenzoic acid (60 ×).

1. The sublimate forms thin, colourless transparent, six-sided plates and prisms, which are often long and narrow (Fig. 3).

2. The melting point is 164° C.

3. To one drop of NaOH (1 %) the dimethylbenzoic acid is added until the solution is completely saturated. A few pieces of solid calcium acetate are added to the clear solution. The calcium salt of the benzoic acid is obtained in form of rosettes of long, very slender needles, which cover the pieces of calcium acetate (Fig. 4).

c. The ammonium ion (from sulfaguanidine) is detected in an aqueous solution of the sublimate by the well-known reaction with H_2PtCl_6. To one drop of the dilute solution to be tested, acidified with HCl, one drop of a concentrated solution of H_2PtCl_6 is added. Brilliant, highly refractive, deep-yellow octahedra separate at once (Fig. 5).

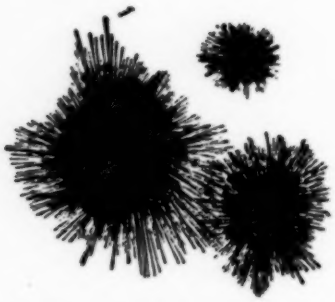


Fig. 4. Calcium salt of 3,4-dimethylbenzoic acid (60 ×).

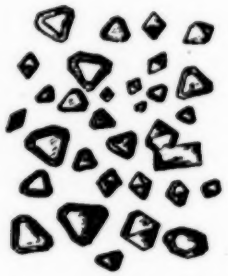


Fig. 5. $(NH_4)_2PtCl_6$ (60 ×).

The presence of other compounds in the sublimate (mentioned in Table III) did not interfere with the reaction. Care must be taken, however, of the presence of potassium ions from the glass powder, which is present when the sublimation is performed on a micro-scale (*cf.* a, 7). In this instance, ammonia may be separated prior to identification by gently warming the solution to be tested after

References p. 56.

a drop of NaOH has been added, and fixation of expelled NH_3 in a drop of HCl.

d. The sulfite ion is detected in an aqueous solution of the sublimate by means of the microchemical reaction with calcium acetate. A drop of aqueous calcium acetate solution (which must not be too concentrated) is added to a small drop of an aqueous solution of the sublimate. Strongly birefringent, tiny discs and spherulites are formed. The separation is slow and the discs always remain small.

If the solution of the sublimate is caused to flow into the drop of the reagent, however, the small discs and spherulites increase rapidly in size, and after a few minutes prisms separate, which may be seen at fairly moderate magnification (Fig. 6). If the drop has been almost evaporated to dryness, the clusters of needles of $CaSO_4$ appear (Fig. 7).

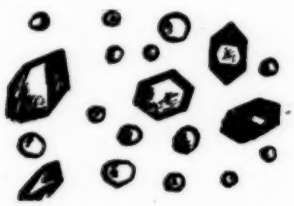


Fig. 6. $CaSO_3$ (60 ×).

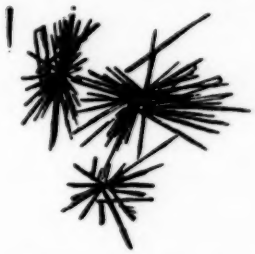


Fig. 7. $CaSO_4$ (60 ×).

The reaction proved to be completely specific for the sulfite ion. Dimethylbenzoic acid does not interfere, as the reaction is performed with an aqueous solution of the original sublimate, in which only dimethylbenzonitril is present.

4. Another reaction of great value is the vanilline-reaction of HUCKNALL AND TURFITT[16], which indicates the presence of the methylpyrimidine-derivates sulfamerazine and sulfamezathine.

To one drop of sulfuric acid a few crystals of vanilline are added; after mixing, a little of the solid mixture to be tested is added. The drop is then gently heated above a micro-flame. The changes of colour are examined on a white background. Most sulfonamides yield a yellowish or slight green colour, just like a blank test. The following exceptions are therefore of importance:

sulfamerazine and sodium salt	colour:	intense red;
sulfamezathine and sodium salt	„	intense red;
irgamid and sodium salt	„	very dark green or black; the edges of the drop are usually dark red.

It is highly remarkable that the third methylpyrimidine-derivate, elkosin, does not give the characteristic red colour.

The reaction proved to be specific for the six compounds mentioned. However, if the mixture contains irgamid together with one or more of the methylpyrimidines mentioned, the dark green colour of irgamid masks completely the red one of the methylpyrimidines. We tried to avoid this difficulty by performing the

References p. 56.

reaction according to AOKI AND IWAYAMA[25]. To 1 ml of a solution of vanilline (1 %) in ethyl alcohol (96 %) 1 ml of a solution of the mixture to be tested (1 %) in hydrochloric acid (3.5 %) is added. After mixing, 10 ml of sulfuric acid (60 %) are added to the yellowish-green solution. The mixture is then heated for one hour in a water-bath. The authors state, that after this treatment the yellowish-green colour of the sulfonamides other than sulfamerazine and sulfamezathine is greatly weakened. However, from our own experiments it appeared that this prolonged heating and the more dilute solution of sulfuric acid had no influence whatsoever upon the deep-green colour of irgamid and its sodium salt. Therefore, it seems impossible to avoid the ambiguity of the colour-reaction if irgamid and a methyl-pyrimidine are present together in the mixture.

5. Detection of sulfathiazole is possible by means of a very characteristic reaction of LAPIÈRE[2]. 0.5 ml concentrated sulfuric acid is placed in a watch glass and 0.1 mg potassium bichromate dissolved in it with stirring. The glass is placed on a white tile and 1-2 mg of the mixture are added to the yellow solution. If the pieces are not moistened by the acid, they are pressed into the liquid by means of a glass rod. Next, the whole is stirred gently. The presence of sulfathiazole in the mixture is indicated by blue and violet "clouds", ascending from the solid pieces. These clouds are easily visible against a white background. If the colour is not distinct, the solution is gently heated.

Sulfapyridine gives a light violet colour which disappears rapidly. The colour of sulfathiazole subsists for a longer time.

The reaction proved to be specific for sulfathiazole. Only irgamid should be absent, since it is oxidized by the bichromate; the green colour of the chromi-ion masks completely the violet one of sulfathiazole.

6. At the end of the preliminary examinations the mixture may be tested for the presence of one or more compounds containing a free aromatic amino group. Of course, this test is only of some value if no indications were obtained during the examinations already mentioned concerning the presence of some sulfonamide with a free aromatic amino group (*cf.* Table I).

The reactions with furfurol and with *p*-dimethylaminobenzaldehyde are most suitable for the detection of the group.

6a. A drop of the reagent solution (2 % furfurol in glacial acetic acid) is added to the solid material. The presence of a free aromatic aminogroup is indicated by an intense red colour, which soon turns to violet.

The reagent solution used here (HUCKNALL AND TURFITT[16]) gives better results than a solution of furfurol (2 %) in ethyl alcohol (96 %) (LAPIÈRE[2]) or a solution of furfurol (2 %) in ethyl alcohol, to which 3 % tartaric acid is added (LAPIÈRE[2]).

6b. Reagent solution (SCHOORL[33]): 1 g of p-dimethylaminobenzaldehyde is dissolved in 10 ml dilute hydrochloric acid and water is added to this solution to a total volume of 100 ml. The mixture to be tested is dissolved in water, dilute hydrochloric acid or ethyl alcohol. Equal volumes of the reagent and the test

References p. 56.

solution are mixed up. If an aromatic -NH_2-group is present, an intense orange or yellow colour develops; a precipitation occurs when the test solution is very concentrated.

An aromatic -NH-group causes a citron-yellow colour, even in a concentrated solution, whereas other N-compounds do not give any colour.

The reaction is very sensitive, and therefore of great value in paper chromatography, where it is used to make visible the spots (I, c.).

The preliminary examinations are limited to the six reactions mentioned. Many other more or less specific reactions are known from the literature, but it is seldom advisable to apply them to a mixture of unknown composition, since this may give rise to many complications. Therefore, these reactions are not suitable as preliminaries. They are of great value, however, if applied to mixtures of known possible composition, since in this case the complications can be taken into account. This means that, according to the preliminaries discussed in this paper, the mixture is separated into a number of groups (following a fixed scheme during these separations), in such a way, that the possible composition of the groups obtained is at least known. Now, reactions of somewhat less general specifity than those already mentioned in this paper may be applied to determine the compounds really present in the different groups, and finally the groups may be separated into the pure compounds, which now may be fully characterized by their melting points and other properties. This will be the subject of following papers in this series.

SUMMARY

In this series of papers, the author describes a few general methods for the qualitative and quantitative analysis of mixtures of clinically important sulfonamides. The mixtures must be composed of compounds mentioned in Table I, but no further knowledge concerning the composition is required. In this first paper, a number of preliminary examinations are described to detect the presence of sodium ions, sulfadiazine, sulfamerazine, sulfamezathine, sulfathiazole and some other compounds of less importance. The methodical separation of the mixture into some well-defined groups (based upon solubility-data, Table II) will be discussed in the next papers.

RÉSUMÉ

L'auteur se propose de publier une série de mémoires se rapportant à quelques méthodes générales d'analyse qualitative et quantitative de mélanges de sulfamides. Les mélanges sont formés des substances mentionnées dans le Tableau I.

Dans son premier mémoire, l'auteur décrit un certain nombre d'essais préliminaires pour déceler la présence de Na, de sulfadiazine, de sulfamérazine, de sulfamézathine, de sulfathiazole et d'autres composés moins importants.

L'étude d'une séparation méthodique en groupes bien définis (basés sur les solubilités; Tableau II) fera l'objet d'un prochain mémoire.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Reihe von Veröffentlichungen werden einige allgemeine Methoden beschrieben für die qualitative und quantitative Analyse von Mischungen wichtiger Sulfonamiden. Die Gemenge dürfen nur Sulfonamiden enthalten welche aufgeführt

References p. 56.

sind in Tabelle I, aber sonst kann die Zusammensetzung ganz willkürlich sein. In der vorliegenden Arbeit werden einige Vorprüfungen beschrieben zur Nachweis von Natriumionen, Sulfadiazine, Sulfamerazine, Sulfamezathine, Sulfathiazol und einiger anderen Verbindungen. Die Gruppenteilungen mit Hilfe von verschiedenen Lösungsmitteln (die Löslichkeiten findet man in Tabelle II) wird in den nächsten Mitteilungen veröffentlicht werden.

REFERENCES

1 E. H. NORTHEY, *The Sulfonamides and Allied Compounds*; New York, 1948.
2 C. LAPIÈRE, *J. Pharm. Belg.* (N.S.), 1 (1946) 212, 258, 305; 2, (1947) 29, 78, 135, 181, 230.
3 C. STAINIER AND C. LAPIÈRE, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 178.
4 G. TRAVAGLI, *Boll. sci. facoltà chim. ind. Bologna*, (1941) 161; *Chem. Zentr.*, (1942) II, 1610.
5 E. SCHULECK AND P. ROSZA, *Z. Anal. Chem.*, 122 (1941) 96.
6 J. A. CALAMARI, R. HUBATA AND P. B. ROTH, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 534.
7 M. PESEZ, *Ann. Chim. Anal.*, 25 (1943) 110.
8 R. L. NOGUEIRA, *Anales real acad. farm.*, 10 (1944) 285; *C. A.* 43 (1949) 7642 e.
9 W. HOFFMANN AND G. WILKENS, *Pharm. Ztg.*, 83 (1947) 65.
10 W. HOFFMANN AND G. WILKENS, *Pharm. Ztg.*, 83 (1947) 160.
11 W. HOFFMANN AND G. WILKENS, *Pharmazie*, 4 (1949) 454.
12 A. H. WITTE, *Pharm. Weekblad*, 82 (1947) 135.
13 C. J. DE WOLFF, *Pharm. Weekblad*, 84 (1949) 777.
14 G. SCHALLENBERG-HEERTJES, *Pharm. Weekblad*, 84 (1949) 765.
15 H. M. ROMIJN, *Pharm. Weekblad*, 84 (1949) 73.
16 E. HUCKNALL AND G. E. TURFITT, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1 (1949) 368.
17 A. B. SAMPLE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 151.
18 A. CHAVEZ, *Farm. peruana*, 2 (1944) 16; *C. A.*, 38 (1944) 5360[4].
19 M. C. DODSON AND W. R. TODD, *J. Lab. Clin. Med.*, 30 (1945) 891.
20 G. DÉNIGÈS, *Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux*, 80 (1942) 125; *Chem. Zentr.* (1943) I, 2320.
21 S. E. BURKAT, *Zhur. Anal. Khim.*, 5 (1950) 166; *C. A.* 44 (1950) 6379 g.
22 M. AOKI AND Y. IWAYAMA, *Japan. J. Pharm. Chem.*, 20 (1948) 258; *C. A.*, 45 (1951) 3558 b.
23 Y. TADA, *Japan. J. Pharm. Med.*, 21 (1949) 167; *C. A.*, 45 (1951) 3558 d.
24 C. LAPIÈRE AND G. LENAERS, *J. Pharm. Belg.* (N.S.), 4 (1949) 19.
25 M. AOKI AND Y. IWAYAMA, *Japan. J. Pharm. Chem.*, 22 (1950) 252; *C. A.*, 45 (1951) 4884 f.
26 M. AOKI AND Y. IWAYAMA, *Japan. J. Pharm. Chem.*, 22 (1950) 256; *C. A.*, 45 (1951) 4884 i.
27 S. TAKAGI, T. SUZUKI AND Y. MAEKAWA, *Japan. J. Pharm. Chem.*, 22 (1950) 145; *C. A.*, 45 (1951) 4885 a.
28 E. UEDA AND Y. FUKAGAWA, *Japan. J. Pharm. Chem.*, 22 (1950) 196; *C. A.*, 45 (1951) 4885 f.
29 M. IZUMI AND A. YAKOO, *Japan. J. Pharm. Chem.*, 22 (1950) 103; *C. A.*, 45 (1951) 5882 c.
30 G. L. KEENAN, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 37 (1948) 202.
31 H. W. RAYBIN, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 33 (1944) 138.
32 C. LAPIÈRE, *J. Pharm. Belg.*, (N.S.) 3 (1948) 58.
33 N. SCHOORL, *Pharm. Weekblad*, 77 (1940) 1381.

Received April 5th, 1952

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF MOLYBDENUM AFTER SULFIDE PRECIPITATION

by

R. B. HENRICKSON* AND E. B. SANDELL

University of Minnesota, Minneapolis, Minn. (U.S.A.)

The determination of molybdenum in silicate rocks is usually carried out by fusing the sample with sodium carbonate, adding thiocyanate and stannous chloride to the acidified filtrate from the leach of the melt, and extracting the amber complex of Mo(V) thiocyanate with ether or other organic solvent[1]. In recent procedures[2,3] *iso*propyl ether is used as extractant and is doubtless superior to other solvents. Ethyl ether, formerly commonly used, has the disadvantages of great volatility and of extracting a weakly colored yellow-brown compound of vanadium when much of this element is present.

The application of this method in a study of the distribution of molybdenum in igneous rocks has shown that the average molybdenum content is not likely to exceed 1 or 2 parts per million. When one is dealing with such small amounts it is desirable to verify the results by a more or less independent procedure. Accordingly, we have developed a method in which molybdenum is precipitated as sulfide in mineral acid medium before it is determined by the thiocyanate-stannous chloride method. A separation is thus effected from tungsten, vanadium, chromium, phosphorus, uranium, and some other elements, *i.e.*, particularly those that are found in the filtrate from the sodium carbonate leach and which might have some effect on the final colorimetric determination of molybdenum. The modified method is not intended as a general one to replace the shorter direct extraction method, but rather as one which may be used to check the results of the more rapid method in critical work and in special cases. It should be of value when relatively much tungsten is present. In the direct *iso*propyl ether extraction method for molybdenum, tungsten gives a color about 1/100 as intense photometrically as that of an equal amount of molybdenum (experiments of P. K. KURODA) and it thus interferes when its ratio to molybdenum is large.

The precipitation of small amounts of molybdenum(VI) by hydrogen sulfide in the absence of a collector is impossible. When antimony(V) is used as collector, virtually all of the molybdenum is carried down in the antimonic sulfide precipi-

* From the M.S. thesis of R. B. HENRICKSON, University of Minnesota, 1951.

References p. 62.

tate[4]. The radii of molybdenum (VI) and antimony (V) are similar and doubtless the sulfides form mixed crystals. This method has already been shown to effect a separation of molybdenum from tungsten in mineral-acid medium containing tartrate[4].

Molybdenum in the antimonic sulfide precipitate is determined by dissolving the latter in sodium hydroxide solution, destroying sulfide with bromine, and applying the thiocyanate-stannous chloride extraction method.

Presumably rhenium will accompany molybdenum in the sulfide precipitation and be counted with it in the determination. However, in natural materials the ratio of molybdenum to rhenium is so large that the effect of the latter can be neglected.

EXPERIMENTAL

A series of molybdenum recovery tests was run in pure solution and in the presence of phosphorus, vanadium, tungsten, uranium and niobium. In each case the solution was 1*N* in hydrochloric acid and contained 1 mg Sb (V). The precipitation with hydrogen sulfide and the subsequent steps of the procedure were carried out as described in the Procedure below. A Leitz-Rouy filter photometer with a 460 mμ filter and a 1 cm cell was used in obtaining the extinction of the *iso*propyl ether extract. The results (Table I) show that satisfactory recoveries of microgram quantities of molybdenum are obtained from volumes as large as 50 to 100 ml. Moderate amounts of the foreign elements mentioned do not interfere.

TABLE I

RECOVERY OF MOLYBDENUM PRECIPITATED WITH HYDROGEN SULFIDE IN THE PRESENCE OF ANTIMONY (V)

Foreign substances	Volume of solution ml	Mo taken γ	Mo found γ
	100	2.0	2.1, 2.2
	100	6.7	6..9
	100	16.4	15.9, 16.5
	100	27.3	26.2
	50	27.3	27.2, 27.8
5 mg P_2O_5	50	2.0	2.0
5 mg P_2O_5	50	5.0	4.8
18 mg V_2O_5	50	2.0	1.9
5 mg WO_3*	50	5.0	4.8
5 mg P_2O_5, 1.0 mg WO_3, 0.5 mg V_2O_5*	50	2.0	2.0
10 mg WO_3, 10 mg U, 1 mg Nb_2O_5*	50	2.0	1.9

* 0.5 g tartaric acid present

References p. 62.

It may be mentioned that thioacetamide was tried as a substitute for hydrogen sulfide and found to be useless. Molybdenum (VI) and antimony (V) are evidently reduced to lower valences before enough of the thioacetamide has hydrolyzed in the hot solution to give a sulfide precipitate. With hydrogen sulfide the precipitation is begun in the cold and the danger of reduction is minimized.

In testing the recovery of molybdenum from silicate rocks by the proposed method, one silicic and two subsilicic samples were used. Molybdenum was first determined in the original rock powder (2 or 3 replicates) and known amounts of molybdenum were then added and carried through the procedure, including the sodium carbonate fusion. The results are shown in Table II. The values have been rounded off to the nearest 0.05 p.p.m. and corrected for the blank (0.15 p.p.m. Mo). Because of its low molybdenum content (0.25 p.p.m.), the quartz monzonite gives an especially favorable test of the recovery of minute amounts of molybdenum by the method. The recoveries tend to be slightly low (in 9 out of 14 cases), but on the whole they are satisfactory and the accuracy of the method seems to be sufficient for present-day requirements. The photometric sensitivity of the determination with the filter used corresponds to 0.008 γ Mo/square cm for 0.001 extinction (log Io/I). This means that for low extinctions ($<\sim$ 0.05) the error in reading the photometer scale ($= \pm$ 0.2% or $\sim$ 0.001 extinction) results in an error of about $\pm$ 0.1 p.p.m. Mo, when 0.5 g rock is taken, 5 ml of *iso*propyl ether is used for extraction, and the cell depth is 1 cm.

The possible effect of platinum was investigated. The small amount of platinum brought into the sodium carbonate melt is probably largely retained in the residue

TABLE II

RECOVERY OF MOLYBDENUM FROM SILICATE ROCKS

Rock	Mo Present* P.p.m.	Mo Found P.p.m.
Quartz monzonite	0.6	0.55
	0.6	0.75
	1.0	1.05
	1.15	1.1
	2.15	2.0
	4.25	4.1, 4.25, 4.25
	9.75	9.6
Gabbro-diorite	2.9	2.65
	4.95	4.7
Gabbro	3.55	3.2
	3.55	3.55
	11.55	10.5

* Sum of Mo originally present (quartz monzonite, 0.25 p.p.m.; gabbrodiorite, 0.85 p.p.m.; gabbro, 1.45 p.p.m.) and that added.

References p. 62.

remaining after leaching the cake with water. Any going into the filtrate is likely to be precipitated by hydrogen sulfide, but will remain undissolved when the antimonic sulfide precipitate is treated with sodium hydroxide. One-half mg of platinum (IV) added to a solution containing 1 mg antimony (V), precipitated with hydrogen sulfide, and further treated as in the regular procedure, gave a colorless ether extract. A direct *iso*propyl ether extraction (no sulfide precipitation) of a solution containing 0.05 mg rhodium (III) gave no coloration; 0.1 mg rhodium gave a photometer reading of 99.8 per cent (5 ml of ether). A similar test on 0.07 and 0.35 mg of iridium (IV) gave readings of 100.0 and 99.4 per cent transmittancy.

SPECIAL SOLUTIONS

Antimony(V) chloride, 5 mg Sb per ml. Add saturated potassium bromate solution to a 1.0 per cent solution of Sb(III) chloride in 4*N* hydrochloric acid until a yellow color of free bromine appears. Remove the excess bromine by boiling.

Potassium thiocyanate, 10 per cent aqueous solution.

Stannous chloride, 10 per cent solution of the dihydrate in 1*N* hydrochloric acid. If turbid, allow the solution to stand overnight and decant off the clear supernatant liquid. Prepare fresh weekly.

Ferrous ammonium sulfate, 1 per cent solution of the hexahydrate in 0.2*N* sulfuric acid.

Standard molybdenum solution. Dissolve 0.0920 g of reagent-grade $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ in water and dilute to 500 ml (1 ml = 100 γ Mo). Dilute this solution with water to obtain a working solution containing 5 or 10 γ Mo per ml. The solutions should preferably be stored in waxed bottles. Since the composition of the ammonium molybdate may not correspond exactly to the formula, its molybdenum content should be determined, as by the lead molybdate method.

iso*Propyl ether*, preferably analytical reagent. Before use, shake for 1 minute with half its volume of 10 per cent stannous chloride solution.

PROCEDURE

Fuse 0.5 g of rock powder with 3 g of reagent-grade sodium carbonate in the usual manner. Digest the cake with about 25 ml of hot water containing a few drops of alcohol until it is disintegrated. Filter through paper and wash with hot water. The volume of the filtrate and washings should be about 75 ml. Mix the solution and cool to room temperature. If tungsten may be present add 0.5 g of tartaric acid. Add 10 ml of concentrated hydrochloric acid rapidly with mixing, taking care that there is no mechanical loss from carbon dioxide evolution. (Slow addition of acid should be avoided because it may result in the formation of a precipitate not dissolved by excess acid.)

References p. 62.

Add 0.2 ml of antimony (V) chloride solution to the cold solution. Pass in a fairly rapid stream of hydrogen sulfide for 5 to 10 minutes and then raise the solution to boiling and keep near the boiling point for 5 minutes while continuing the passage of hydrogen sulfide. Remove the source of heat and allow the gas to bubble slowly through the solution for 10 minutes. Then allow the mixture to stand until the precipitate has coagulated. Standing overnight does no harm and is generally to be preferred.

Collect the precipitate in a small porous porcelain filter crucible and wash three or four times with 0.5 ml portions of 1*N* hydrochloric acid saturated with hydrogen sulfide and finally with a 0.5 ml portion of water. Dissolve the precipitate in the crucible (and any in the precipitation vessel) in 1 ml of 1*N* sodium hydroxide. Draw the solution through the filter crucible into a small beaker and wash with small portions of water. Disregard the sulfur remaining in the crucible. Add 2 ml of saturated bromine water to the solution (volume about 10 ml) and heat for an hour at 80-90° to destroy sulfide. Neutralize the base by adding hydrochloric acid until a yellow color due to free bromine appears, followed by an excess of 1.5 ml of the concentrated acid. Transfer the cooled solution to a small separatory funnel and dilute with the rinsings to 10 ml or slightly more.

Add 0.2 ml of ferrous ammonium sulfate, 0.5 ml of potassium thiocyanate, and 0.5 ml of stannous chloride solution. At once, after mixing, add 5.0 ml of *iso*propyl ether and shake vigorously for one-half minute. (A smaller volume of ether may be used for greater sensitivity and precision with small amounts of molybdenum if the photometer permits). Allow the phases to separate (2 or 3 minutes), draw off and discard the aqueous phase, dry the stem of the funnel with a piece of rolled filter paper, and transfer the ether to a 1 cm absorption cell. Examine the ether to be sure that it is free of suspended water droplets. Obtain the transmittancy of the solution at 460-475 mμ. Establish the standard curve by taking various amounts of molybdenum, adding hydrochloric acid, thiocyanate, etc., and extracting with ether.

Run a blank through the procedure, beginning with fusion of sodium carbonate in platinum.

SUMMARY

A photometric method for traces of molybdenum in silicate rocks and similar materials is described, in which molybdenum is isolated as the sulfide from the acidified leach of the sodium carbonate melt. Antimony(V) sulfide is used as collector. Molybdenum is thus separated from phosphorus, vanadium, tungsten, uranium, and some other elements. The final determination is made by the familiar thiocyanate-stannous chloride method with *iso*propyl ether as extractant. The method is particularly suitable for the determination of molybdenum in the presence of relatively much tungsten.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent une méthode de dosage du molybdène dans les silicates, en particulier, le molybdène est séparé sous forme de sulfure. On utilise le sulfure

References p. 62.

d'antimoine(V) comme collecteur. On peut ainsi séparer le molybdène du phosphore, du vanadium, du tungstène, de l'uranium, etc. On termine le dosage par la méthode bien connue au thiocyanate-chlorure stanneux — extraction au moyen de l'éther *iso*propylique. Cette méthode convient particulièrement bien au dosage du molybdène en présence de relativement fortes teneurs en tungstène.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Molybdänspuren in Silikat-Gesteinen und ähnlichen Materialien wurde beschrieben. Das Molybdän wird als Sulfid aus der angesäuerten Lauge der Natriumcarbonat-Schmelze isoliert. Als Kollektor wird Antimon(V)-Sulfid benützt. Auf diese Weise kann Molybdän von Phosphor, Vanadium, Wolfram, Uran und einigen anderen Elementen getrennt werden. Die Bestimmung wird mittels der bekannten Thiocyanat-Stannochlorid-Methode beendet, unter Verwendung von *iso*Propyläther als Extraktionsmittel. Die Methode ist besonders geeignet zur Bestimmung von Molybdän in Gegenwart von verhältnismässig viel Wolfram.

REFERENCES

1 E. B. SANDELL, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 336.
2 W. O. ROBINSON, *Soil Sci.*, 66 (1948) 317.
3 F. N. WARD, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 788.
4 E. B. SANDELL, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 163.

Received February 18th, 1952

DETERMINATION OF NITROGEN IN STEEL

by

R. H. A. CRAWLEY

The British Thomson-Houston Co., Ltd., Rugby (England)

Nitrogen in steel can exist in two forms:

A. As dissolved nitrogen.

B. As nitrides.

Methods of determining nitrogen can be classified as follows:

A. Physical methods, using vacuum fusion technique, which give the total nitrogen present.

B. Wet chemical methods, which give the nitride nitrogen.

When the nitrogen content of a steel is quoted it is more usually the "nitride" nitrogen which is referred to, and that applies throughout this paper. The total nitrogen in a steel can be obtained roughly by adding 0.001% (the solubility of nitrogen in iron) to the "nitride" nitrogen figure. When the steel has been treated to remove nitrogen however, the total nitrogen will approximate to the figure given for the "nitride" nitrogen.

Nitrides in a steel can be sub-divided into two groups.

A. Nitrides readily decomposed by acids, such as iron and manganese nitride.

B. Nitrides difficult to decompose with acids such as chromium and titanium nitrides.

The nitrogen in plain carbon steels can be determined by a fairly mild acid attack such as solution in 1 : 1 dilute hydrochloric acid. In high chromium alloys a four hour fume with sulphuric acid and potassium bisulphate is advisable. When the nitrogen is low, it is advisable even with a mild steel to use a drastic acid attack to obtain an accurate figure, since even traces of chromium etc. may form significant amounts of stable nitrides.

This is illustrated in Table I.

The steel is a 4% silicon-iron alloy.

In this particular steel some of the nitrogen is probably present as silicon nitride.

After the nitride has been decomposed by acid, to give the ammonium salt of the acid, the ammonia is then liberated by treatment with sodium hydroxide.

References p. 67.

Usually the ammonia is distilled and determined either colorimetrically or by titration with standard acid, although SEWELL[1] has described a method whereby distillation is avoided, by direct Nesslerisation. If the ammonia is distilled, a steam distillation is generally accepted as being the best procedure[2].

TABLE I

Weight of Steel	Acid Treatment	Time of Digestion	% Nitrogen Found (after subtraction of the blank)
2g	50 ml 1 : 1 hydrochloric acid	10 min	0.0075%
2g	ditto	2 h	0.0081%
2g	ditto	24 h	0.0101%
2g	50 ml 1 : 1 hydrochloric acid + 2ml hydrofluoric acid	2 h	0.0113%
2g	50 ml 1 : 1 hydrochloric acid + 2ml hydrofluoric acid + 2ml 100 volume hydrogen peroxide	2 h	0.0115%
2g	50 ml 20% sulphuric acid + 2g potassium bisulphate	Fume 4 h	0.0132%

Intrinsically the NESSLER colorimetric method is more reliable for the determination of the distilled ammonia, as a titration method will be susceptible to interference by traces of acid vapours in the atmosphere, or atomisation of the caustic solution from which the ammonia has been distilled. To increase the precision of the NESSLER method it is desirable to measure the colour by a photoelectric absorptiometer. BEEGHLY[2] has described a procedure for doing this.

In our method a Spekker absorptiometer was used. In our initial experiments we used NESSLER's reagent prepared as follows: — Dissolve 35 g potassium iodide and 12.5 g powdered mercuric chloride in 200 ml water. Add mercuric chloride solution to a faint permanent red precipitate. Add 120 g potassium hydroxide in 120 ml water followed by 10 ml saturated mercuric chloride solution. Dilute to 1 litre. Stand in the dark for 72 hours, and decant carefully into an amber bottle.

A standard nitrogen solution was prepared, using ammonium chloride equivalent to 0.01 mg N_2 per 1 ml.

A known quantity of the nitrogen standard solution was taken, diluted to 90 ml, 2 ml NESSLER solution added and the solution made up to 100 ml. The absorption was measured using 4 cm cells, and 1.2 "water setting". No 601 Ilform Spectrum Violet filters were used. The first figures were very variable and this was traced to a small but variable amount of turbidity in the solution. This was avoided subsequently by the use of a protective colloid, using the gum arabic

References p. 67.

solution described by SNELL AND SNELL.[3] (Dissolve 20 g gum arabic in 400 ml hot water, cool, add 20 g synthetic permutite, settle and decant. Add 20 ml NESSLER's reagent, settle for 72 hours and decant. Keep in an amber bottle.)

2 ml of this solution was added to the ammonia solution before adding the NESSLER reagent. The resultant solution was perfectly clear, and even after a week there was no sign of turbidity.

Even using the protective colloid there was a noticeable variation in absorption, and this was shown to be due to two causes. a) Temperature; b) Time before measurement of absorption.

Table II illustrates the variation due to these two causes.

TABLE II

Nitrogen added = 0.000225 g
2 ml NESSLER solution, 2 ml gum arabic, solution made up to 100 ml
Water setting 1.20

Temperature	Time (min) between adding NESSLER solution and measuring absorption	Spekker drum reading
13°C	2	0.39
	13	0.33
	26	0.32
	60	0.28
	180	0.23
16°C	3	0.26
	10	0.20
	30	0.175
	60	0.165
	120	0.15
18°C	2	0.29
	20	0.18
	60	0.155
	125	0.13
	180	0.12

It appears that the reaction between the NESSLER solution and the ammonia is molecular rather than ionic, and therefore increase of temperature and time of reaction leads to a more complete reaction and therefore deeper colour. There is no evidence of colour fading, even after two or three weeks, indicating that the final product is very stable.

It was found that over a number of distillations, the temperature of the distillate varied from about 18°C to 21°C, so a temperature of 20°C was chosen for the final procedure. The graduated flask with the diluted ammonia solution was placed in a thermostat at 20°C for 5 minutes. The gum arabic and NESSLER solutions,

References p. 67.

TABLE II (Cont'd.)

Temperature	Time (min) between adding NESSLER solution and measuring absorption	Spekker drum reading
20°C	2	0.25
	30	0.14
	60	0.12
	180	0.095
25°C	3	0.14
	20	0.08
	60	0.035
	120	0.015

were then added, the solution was made up to the mark, and the flask was then replaced in the thermostat for 1 hour before measuring the absorption.

Observing these conditions an excellent calibration graph was obtained. On testing the calibration after a 3 months interval, no change was observed. A very slight change was observed when fresh batches of NESSLER solution and gum arabic solution were made up.

The method finally adopted for determination of nitrogen in steel was as follows:

Dissolve 2 g steel in 50 ml 20% v/v dilute sulphuric acid. (Carry out simultaneously a reagent blank). When dissolved add 2 g potassium bisulphate and evaporate cautiously to sulphuric acid fumes. Then heat with a cover for 4 hours. Cool. Digest with 100 ml water until all iron salts have dissolved (chromium salts may be permanently insoluble).

Meanwhile prepare the steam distillation apparatus. The steam generator is filled with ammonium-free water and about 400 ml water are placed in the distillation flask (1 litre capacity) and 25 g sodium hydroxide. Steam distillation is carried out until about 200 ml distillate have been collected. This is rejected. The steel solution is then run in to the distillation flask, with a minimum of water washings, and distillation continued until 180 ml distillate have been collected. The distillate is transferred to a 200 ml measuring flask with not more than 10 ml water washings, and the flask put in a thermostat bath at 20° for 5 minutes. 4 ml gum arabic solution and 4 ml NESSLER solution are then added, and the solution made up to 200 ml. The flask is then returned to the thermostat bath for 1 hour, then the absorption measured on the Spekker, using 4 cm cells, No 601 Ilford Spectrum Violet filters and 1.2 water setting.

The absorption of the blank is also measured. It is advisable to run a blank with every determination.

The calibration graph covers the range 0-0.025% nitrogen, using 2 g steel.

References p. 67.

The author is indebted to Mr L. J. DAVIES, Director of Research, The British Thomson-Houston Co. Ltd., Rugby, for permission to publish this paper.

SUMMARY

The accuracy of the measurement of small amounts of nitrogen in steel by chemical methods is dependent on satisfactory procedures for converting the nitrides into ammonia, and for measuring the ammonia thus formed.

In the method proposed for the latter, NESSLER's reagent is used and the intensity of colour is measured on an absorptiometer. For maximum accuracy, variables such as temperature and time of standing before measurement, must be carefully controlled.

RÉSUMÉ

La précision des méthodes de dosage de faibles quantités d'azote dans les aciers par des méthodes chimiques dépend du procédé utilisé pour transformer les nitrures en ammoniaque et du procédé de dosage de cette ammoniaque formée.

Dans la méthode proposée, on utilise le réactif de NESSLER et on mesure l'intensité de coloration par absorptiométrie. La température et le temps doivent être contrôlés minutieusement pour obtenir un maximum de précision.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Genauigkeit der Bestimmung kleiner Stickstoffmengen in Stählen mit Hilfe chemischer Methoden hängt von den Verfahren ab, welche zur Verwandlung der Nitride in Ammoniak und zur Bestimmung des so gebildeten Ammoniaks dienen.

Der Verfasser empfehlt zur Bestimmung des Ammoniaks die Verwendung von NESSLER's Reagens und Messung der Intensität der Färbung in einem Absorptiometer. Temperatur und Zeit müssen genau kontrolliert werden um ein Maximum an Genauigkeit zu erreichen.

REFERENCES

1 SEWELL, *J. Iron & Steel Inst.*, 152 (1945) 333.
BEEGHLY, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 14 (1942) 137.
3 SNELL AND SNELL, *Colorimetric Analysis.*

Received February 1st, 1952

ANALYTISCHE ANWENDUNGEN VON KOMPLEXONEN
II. DIE KOLORIMETRISCHE NITRATBESTIMMUNG[1]

von

F. L. HAHN

Niza 64, México 6, D.F. (México)

Ein ausgezeichnetes analytisches Verfahren ist die kolorimetrische Bestimmung von Nitrat in Wässern, Bodenauszügen, usw. mit Hilfe von Phenoldisulfonsäure. Man übergiesst den Trockenrückstand mit einer Lösung des Reagens in konz. Schwefelsäure, lässt einige Zeit in der Kälte einwirken, verdünnt, alkalinisiert *stark* (Bedingung für gute Proportionalität und Reproduzierbarkeit), füllt zu einem bekannten Volumen auf und misst die Farbtiefe der gelben Lösung. Die einzige Schwierigkeit besteht in der Bildung von Trübungen oder Niederschlägen mit Kalk- oder Magnesiumsalzen (harte Wässer), die natürlich ein Kolorimetrieren unmöglich machen. Verwendet man aber zum Alkalischmachen Aethylendiamino-tetraessigsäure in überschüssiger Kalilauge gelöst, so werden die Härtebildner in lösliche Komplexe übergeführt, und die Lösung bleibt klar.

VERSUCHE

Entsprechend der bei SNELL[2] gegebenen Technik wurden 36.1 mg KNO_3 (5 mg *N*) mit dem Reagens behandelt und auf 500 ml verdünnt (10 γ/ml an *N*). 5 ml dieser Lösung wurden mit KOH alkalinisiert; zu weiteren wurde Calcium- und Magnesiumchlorid gegeben (alkalisch starke Trübung) und zu einer dritten Probe die gleichen Mengen Ca und Mg, aber diese wurde mit der Komplexonlösung alkalisch gemacht; sie blieb klar und war in der Farbtiefe identisch mit I.

ZUSAMMENFASSUNG

Die kolorimetrische Nitratbestimmung mit Hilfe von Phenoldisulfonsäure ist auch in Gegenwart von grossen Mengen Calcium und Magnesium möglich, wenn zum Alkalischmachen eine Kalilauge verwendet wird, die Aethylendiamino-tetraessigsäure enthält. Die Lösungen bleiben klar.

SUMMARY

Nitrate is measured colorimetrically by means of phenoldisulfonic acid even in presence of much calcium or magnesium, when a KOH solution containing ethylenediamino-tetraacetic acid is used as alcalinizing agent. The solution remains transparent.

Literatur S. 69.

RÉSUMÉ

La détermination colorimétrique des nitrates par l'acide phényldisulfonique est possible, même en présence de grandes quantités de calcium ou de magnésium, en alcalinisant la solution, au moyen d'une solution d'acide éthylènediaminotétracétique dans du KOH en excès. Les solutions restent claires.

LITERATUR

[1] Erste Mitt. *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 583.
[2] F. D. SNELL AND C. T. SNELL, *Colorimetric Methods of Analysis*, Van Nostrand Corp., New York, 4. Aufl. 1943, Bd. I., 633 ff.

Eingegangen den 4. April 1952

THE COLORIMETRIC ESTIMATION OF TRICHLORACETIC ACID

by

G. L. MILLS

The Courtauld Institute of Biochemistry, Middlesex Hospital, London W. 1 (England)

(with the technical assistance of R. G. CROSLAND)

In the course of work on problems of protein structure which has involved the use of trichloracetic acid (TCA) as a protein precipitant, a need has been felt for a rapid and convenient method for the estimation of small quantities of this substance. A method has been developed which is based on the fundamental observation by FUJIWARA[1] and by ROSS[2] that chloroform, and compounds of the type R-C-Hal_3 in general, will give a deep red coloration when boiled with concentrated sodium hydroxide solution and pyridine. A procedure has been devised by COLE[3] for the colorimetric estimation of chloroform by this means. This method has, however, been severely criticised by YEAGER[4], and we have also found that, although simple, it gave unreliable results when used in conjunction with a modern photoelectric colorimeter. This is demonstrated by the data of Table I, which were obtained essentially by this method.

TABLE I

SPECIMEN RESULTS TO DEMONSTRATE THE LACK OF PRECISION OF THE METHOD OF COLE

	Colorimeter readings			
mg TCA	1	2	3	4
0.82	0.375	0.326	0.360	0.351
1.64	0.575	0.547	0.580	0.579
2.45	0.78	0.75	0.77	0.76
3.37	0.85	0.80	0.88	0.81

It is well known that the sodium salt of trichloracetic acid readily decomposes on heating, with the formation of chloroform and it was thought that, if this decomposition could be brought about by boiling the sample of TCA in the mixture of caustic soda and pyridine used for the estimation of the chloroform produced, a convenient method of estimation would result. The whole question

References p. 76.

has therefore been re-examined and it is the purpose of this paper to collect and present the findings of these investigations.

EXPERIMENTAL

The colorimetric estimations have all been made on a Spekker photoelectric absorptiometer using a green filter. The colour produced in the pyridine layer is extremely intense and in order to bring it conveniently within the range of the instrument, and to provide sufficient liquid to fill the cells available, it was decided to dilute the pyridine after the reaction had been completed. This also had the advantage that the solutions were less objectionable than pure pyridine. Unfortunately the red substance formed is rather unstable and it was found that toluene, cyclohexane, normal and tertiary amyl alcohols, *n*- and *iso*- butyl alcohols, and also absolute methyl and ethyl alcohols all brought about its more or less rapid destruction. The addition of benzene caused the pyridine to become turbid. A 20 % solution of benzene in absolute alcohol was only slightly better, the colour being still too transient for accurate measurement. The addition of a little sodium hydroxide had a remarkable stabilising effect however, as the curves of Fig. 1 show. The colorimeter reading remained substantially unchanged for 30-40 minutes, after which time the slow formation of a precipitate interfered with the measurements. This precipitate, which appeared to be sodium carbonate, was also formed when alcoholic sodium hydroxide was used. The diluent finally adopted in the analytical method was made by adding 2 ml of 20 % sodium hydroxide solution to 200 ml of absolute ethanol and making the volume up to 250 ml with benzene. This was prepared as required because it slowly deposited a precipitate on standing.

One of the objections to the original method of COLE was that the pyridine layer was often made turbid by the suspension in it of small droplets of the aqueous phase. As this turbidity was likely to vary between estimations it was thought to be responsible in part for the lack of precision observed with COLE's method. In the modification under discussion the coloured pyridine was dried, after removal of the aqueous layer, by the addition of 5 g of Analar anhydrous sodium sulphate. The mixture was well shaken and the clear pyridine solution drawn off. Solid sodium hydroxide, calcium chloride and reagent quality sodium sulphate proved unsuitable for this purpose. One sample of the Analar salt was also peculiar in causing rapid destruction of the colour.

It will be convenient at this point to describe the method finally adopted for use with technical pyridine and then to examine in turn the results of varying separately the conditions of reaction. In all these comparative experiments samples of a 0.005*N* solution of TCA were used. This was made by diluting a 1.0*N* solution which had been accurately standardised against sodium hydroxide.

References p. 76.

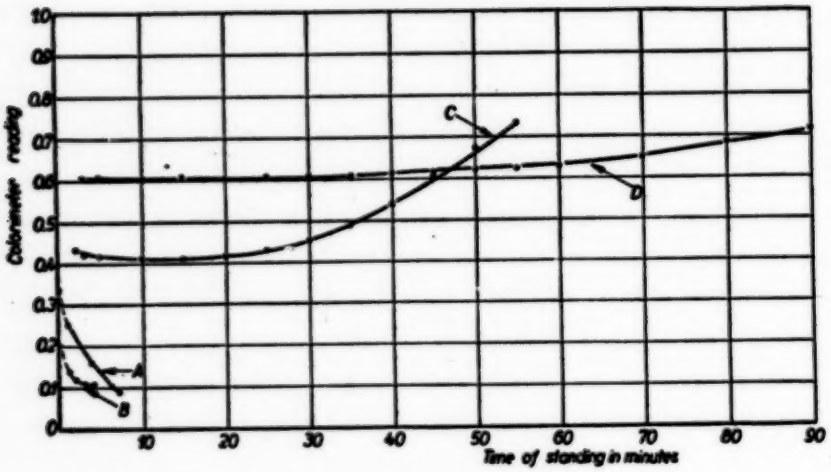


Fig. 1. The effect of diluents on the stability of the red colour.
Curve *A*: dilution with absolute ethanol.
Curve *B*: dilution with 20 % benzene in ethanol.
Curve *C*: dilution with ethanol containing 0.2 % sodium hydroxide.
Curve *D*: dilution with 20 % benzene in ethanol containing 0.2 % sodium hydroxide.

A sample containing up to 5 mg of TCA was pipetted into a 25 × 150 mm test tube, to this was added 7 ml of 30 % sodium hydroxide solution followed by sufficient distilled water to make the total volume up to 14 ml. Five ml of technical pyridine were pipetted onto the aqueous layer and, after shaking, the tube was fitted with a reflux condenser. Two boiling beads were then dropped in and the tube was plunged into a bath of boiling brine (107° C) where it was heated for 4.5 minutes after the pink colour first appeared. When removed from the bath the mixture was allowed to stand for ten minutes and was then cooled under the tap, with constant shaking, to a temperature of 20° C. When the two phases had separated, the lower one was removed and the pyridine dried with sodium sulphate as already described. A 2 ml sample of the clear red liquid was transferred to a 50 ml volumetric flask, diluted with the alcohol/benzene mixture and the intensity of the colour measured in a 4 cm cell using Chance 091 green filters.

It must be emphasised that all apparatus used in the manipulation of the coloured solution must be scrupulously clean and dry. In particular, the colorimeter cells must be free from traces of lint derived from cloths used for cleaning and drying. It is apparently essential also for the reaction mixture to boil freely during the heating period. The addition of the boiling beads has been found to make a significant contribution to the reproducibility of the results obtained.

In the earlier experiments a fixed volume of 20 % sodium hydroxide was used and to this were added samples of TCA of varying volume. However, when

References p. 76.

the final concentration of sodium hydroxide was 12.5 % or less, very poor results were obtained. A study of this effect demonstrated that there was an optimum concentration of caustic soda at about 15 % and that the final concentration of the solution should always be adjusted to this value.

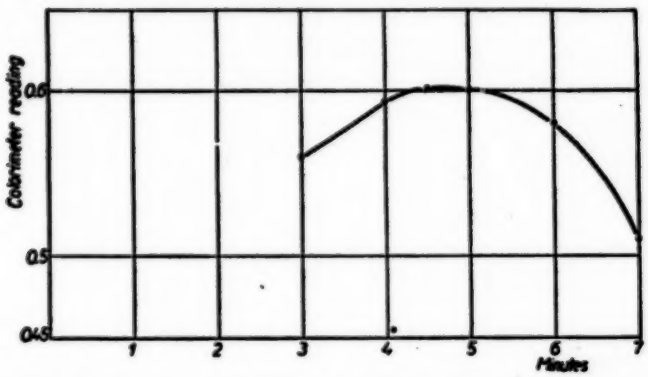


Fig. 2. The intensity of colour produced by different periods of heating at 107° C using technical pyridine. The time was measured from the first appearance of pink.

An investigation has also been made of the result of changing the time of heating in the brine bath. The curve of Fig. 2 summarises these results, from which it is apparent that the colour developed to a maximum at 4.5 minutes, after which it was slowly destroyed. In the same way, the development of the colour after the heating stage and before cooling was examined. This is described by the curve of Fig. 3, from which it can be seen that the colour reached a maximum intensity 10 minutes after heating was stopped.

It is clear from curve *A* of Fig. 4 that the intensity of colour produced with technical pyridine is a linear function of the amount of TCA when this does not exceed 5 mg. It was found however, that different samples of technical reagent gave rise to different calibration curves, although they were all straight lines. Thus, curves *A* and *B* of Fig. 4 were obtained with two different samples of pyridine. As this change of calibration might be due to varying amounts of impurity present, the substitution of Analar grade pyridine was examined. It was immediately apparent that the reaction was markedly more sensitive to temperature than when the technical grade was used. The pink colour developed slowly at 50° C, becoming stronger as the temperature was raised and reaching a maximum intensity between 80 and 90° C. Temperatures of

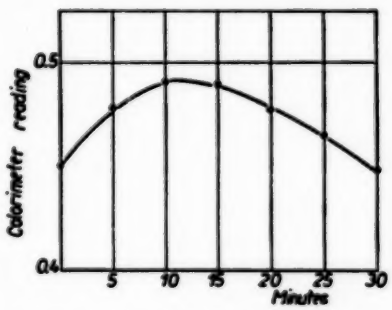


Fig. 3. The development of colour after the heating period.

References p. 76.

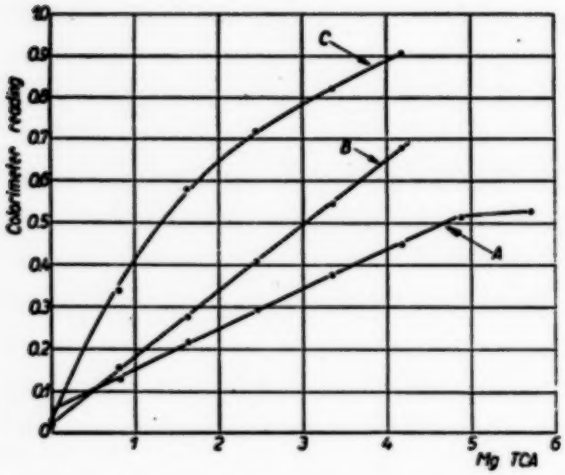


Fig. 4. Calibration curves obtained, *A* and *B* with different samples of technical pyridine and *C* with Analar pyridine.

90-100° C destroyed the colour with increasing rapidity. As can be seen from Fig. 5, it was only by working at 80° C that the reaction could be performed satisfactorily, but the intensity was then much greater than when technical pyridine was used in the manner already described.

It is also interesting to note that under these circumstances the intensity was almost independent of the time of heating between 3 and 6 minutes.

When Analar pyridine was to be used the technique described above was accordingly modified only by the use of a bath at 80° C instead of one at 107° C. In all other respects the method was unchanged. An example of the type of non-linear calibration curve obtained in this case is shown in the curve C of Fig. 4. It was found that the curves obtained with different samples of Analar pyridine were not the same, although the differences were not so great as with the technical reagent.

The reproducibility of the results obtained with either of the two modifications described has been checked by comparing estimates made with known amounts of TCA on several separate occasions, and has been calculated to cover a range of not more than $\pm$ 0.5 %.

Table II compares the duplicate determinations from which the three curves of Fig. 4 were taken.

It has been concluded that these techniques enable satisfactory estimates of TCA to be made, provided that the analysis is made under precisely controlled conditions and that each sample of pyridine used is standardised with known solutions of TCA.

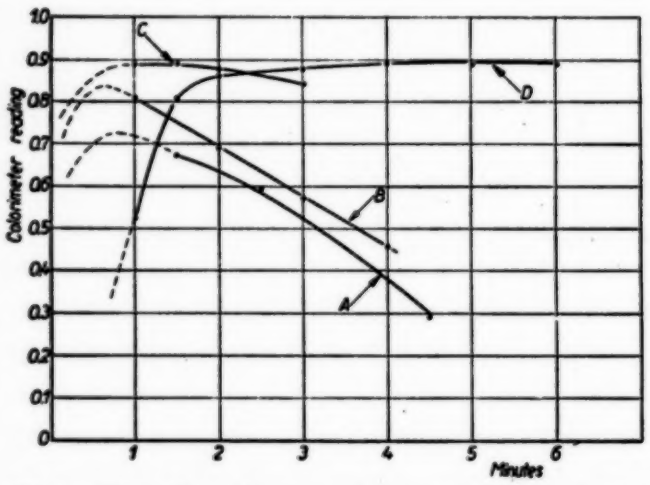


Fig. 5. The effect of temperature on the development of colour with Analar pyridine. *A*, the effect of heating at 107° C; *B*, at 100° C; *C*, at 90° C; *D*, at 80° C.

References p. 76.

TABLE II

DUPLICATE SETS OF RESULTS CORRESPONDING TO THE CURVES *A*, *B* AND *C* OF FIG. 4 TO SHOW THE DEGREE OF REPRODUCIBILITY ATTAINED

	Colorimeter readings					
	A		*B*		*C*	
mg TCA	1	2	1	2	1	2
0.0	—	—	0.02	0.02	0.027	0.026
0.82	0.132	0.129	0.153	0.151	0.357	0.357
1.64	0.218	0.215	0.279	0.276	0.583	0.580
2.45	0.291	0.288	0.408	0.406	0.71	0.72
3.37	0.376	0.370	0.550	0.543	0.82	0.82
4.19	0.446	0.449	0.68	0.68	0.91	0.90
4.91	0.509	0.517	—	—	—	—
5.72	0.520	0.530	—	—	—	—

ACKNOWLEDGEMENT

It is a pleasure to acknowledge the interest shown by Prof. E. C. DODDS and many other colleagues in the subject of these investigations.

SUMMARY

The decomposition of the sodium salt of trichloracetic acid to yield chloroform has been made the basis of a method for the micro-estimation of TCA. It has been confirmed that COLE's method for the determination of chloroform does not give accurate results and it is believed that this is due to inadequate control of the conditions of the reaction. These have been carefully re-examined and it has been found that the temperature, conditions and time of boiling, the time of standing after heating and the diluent used are all critical. However, adequate estimates of TCA may be made if these factors are closely controlled.

RÉSUMÉ

L'auteur propose un dosage de l'acide trichloracétique par décomposition de son sel de sodium; on dose le chloroforme formé. La méthode de COLE n'a pas donné de bons résultats, il semble que cela provient des conditions de la réaction: température, durée et conditions d'ébullition, temps après le chauffage, solvant. Mais on peut obtenir un dosage satisfaisant en travaillant toujours strictement dans les mêmes conditions.

ZUSAMMENFASSUNG

Das bei der Zersetzung von Natriumsalz von Trichloressigsäure (I) anfallende chloroform bildet die Grundlage für eine Technik der Mikromessung von (I).

Es ist bestätigt, dass COLE's Methode des Nachweisses von chloroform keine genauen Resultate ergibt. Man nimmt an, dass der Grund hierfür in der unzulänglichen Kontrollierung der Umstände zu suchen ist, unten denen die Reaktion statt findet.

References p. 76.

Diese Umstände sind sorgfältig untersucht worden und es hat sich gezeigt, dass die Temperature, die Art und Dauer des Siedens, die Länge der Abkühlungsdauer nach erfolgter Erhitzung und letzlich die Wahl des Lösungsmittel alle von Bedeutung sind. Immerhin lassen sich hinreichende Messungen von (I) ermöglichen, so lange die hier erwähnten Faktoren einer genauen Kontrolle unterworfen sind.

REFERENCES

1 K. FUJIWARA, *Sitzungsb. u. Abhandl. naturfors. Ges. Rostock*, 6 (1914) 1.
2 K. H. ROSS, *J. Biol. Chem.*, 58 (1924) 641.
3 W. H. COLE, *J. Biol. Chem.*, 71 (1926) 174.
4 R. YEAGER, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 26 (1929) 403.

Received March 22nd, 1952

INTERPRÉTATION DES MESURES POTENTIOMÉTRIQUES AU MOYEN DES COURBES DE POLARISATION

par

J. COURSIER

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris (France)

Nous nous sommes proposés d'utiliser les courbes de polarisation pour expliquer les phénomènes observés lors des déterminations de potentiels d'oxydo-réduction lorsque les systèmes réagissent lentement.

CLASSIFICATION DES OXYDANTS ET DES RÉDUCTEURS. POTENTIEL D'UNE SOLUTION OXYDO-RÉDUCTRICE

I. *Généralités sur les courbes de polarisation*

Lorsque l'on électrolyse une solution contenant un réducteur, la courbe de densité de courant i en fonction du potentiel de l'anode E a une équation de la forme:

$$i = k_R \,|\, \mathrm{Red} \,|^{p} . \, e^{\frac{\beta n F}{RT} E}$$

à condition que le phénomène soit limité par la vitesse de décharge des ions (faibles densités de courant).

Dans le cas d'un oxydant, l'équation serait:

$$i = - k_O \,|\, \mathrm{Ox} \,|^{q} . \, e^{-\frac{\alpha n F}{RT} E}$$

Dans ces relations | Red | et | Ox | représentent les activités du réducteur et de l'oxydant, k_R et k_O sont deux constantes qui dépendent des corps considérés, α et β les coefficients d'activation, p et q le nombre d'ions intervenant dans la réaction d'oxydation et de réduction.

Remarque. — Si la réaction d'échange d'électrons est précédée d'une autre réaction plus lente, cette dernière limite la densité de courant. Les formules précédentes ne sont plus valables mais les raisonnements suivants restent les mêmes.

Bibliographie p. 94.

Dans tout ce qui suit, nous considérerons commes positives les densités de courant relatives à une oxydation (courant anodique). Tous les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Il est possible, à l'aide des courbes de polarisation, de classer les systèmes oxydo-réducteurs en deux catégories. Nous allons pour simplifier décrire deux cas particuliers que nous avons étudiés:

a. *Système* $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$

Lorsque l'on polarise positivement une électrode de platine de 5 mm de long et 0.8 mm de diamètre, plongée dans une solution de ferrocyanure 0.1 *M* de force ionique I et de pH 5.9 en obtient une courbe intensité-potentiel représentée Fig. 1 (courbe I).

En polarisant négativement l'électrode dans une solution de ferricyanure on obtient la courbe II.

Si nous considérons une solution contenant les deux ions, la courbe d'électrolyse sera la courbe somme des deux précédentes (en pointillé sur la figure).

Pour un potentiel d'électrode légèrement supérieur au potentiel normal E_0 le ferrocyanure sera oxydé avec une vitesse "notable" et pour un potentiel légèrement inférieur le ferricyanure sera réduit rapidement.

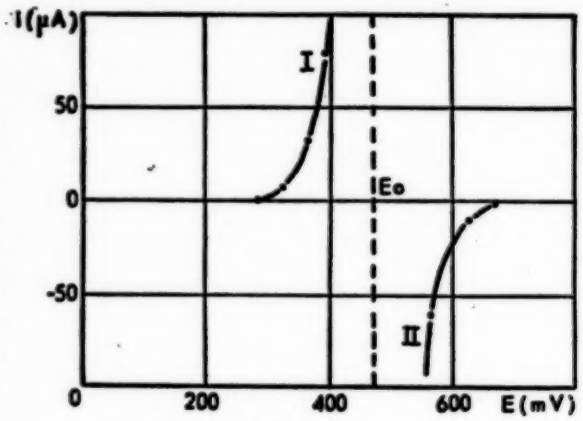


Fig. 1

b. *Système* $H_2AsO_4^-/HAsO_2$

Nous avons tracé les courbes de polarisation des ions arséniques et arsénieux dans les mêmes conditions de pH, de force ionique et de concentration que précédemment. Les résultats obtenus sont indiqués (Fig. 2) La courbe I représente l'oxydation de $HAsO_2$ et la courbe II la réduction de l'ion $H_2AsO_4^-$.

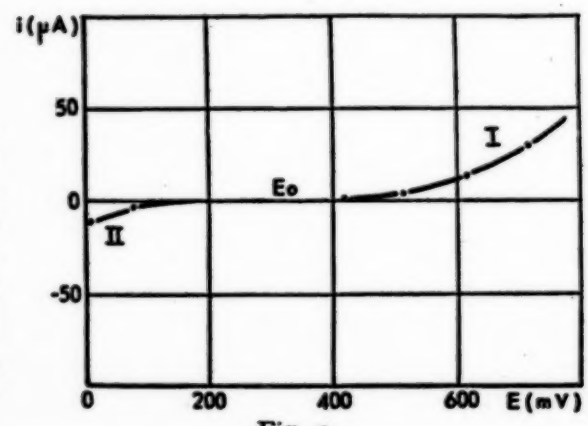


Fig. 2

Bibliographie p. 94.

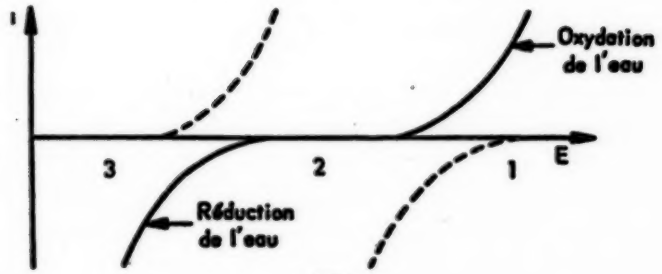


Fig. 3

Dans ce cas, pour oxyder le réducteur avec une vitesse "notable" il faut une surtension anodique atteignant plusieurs décivolts. Il en est de même pour la réduction de l'oxydant.

On peut définir la densité de courant i_0 correspondant au potentiel normal E_0 et diviser les systèmes rédox en deux catégories: ceux à forte densité de courant et ceux à faible densité de courant.

Il est bien évident que tous les cas intermédiaires sont possibles.

II. *Courbes de l'eau. Classification des oxydants et des réducteurs*

L'eau peut être considérée comme oxydant:

$$2\ H_2O + 2\varepsilon \rightleftharpoons H_2\uparrow + 2\ OH^-$$

ou comme réducteur:

$$2\ H_2O - 4\varepsilon \rightleftharpoons O_2\uparrow + 4\ H^+$$

On peut tracer les courbes de polarisation de l'eau (voir Fig. 5, 10, 13, 15). Elles jouent un rôle important dans la détermination classique des potentiels d'oxydo-réduction.

Il est possible de classer les oxydants et les réducteurs en trois catégories par rapport à l'eau (Fig. 3).

Les oxydants dont la courbe de polarisation se situe dans la région 1 ne peuvent exister en solution aqueuse car ils oxydent l'eau avec une vitesse notable. C'est par exemple le cas du fluor.

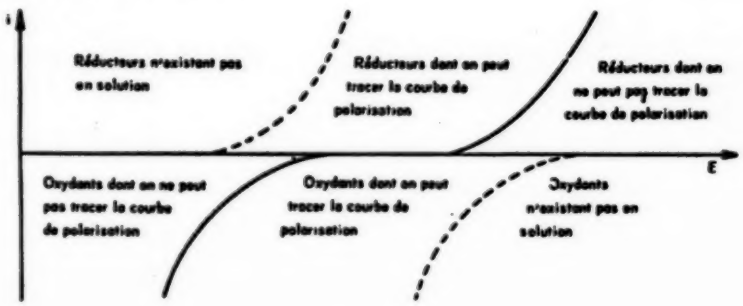


Fig. 4

Bibliographie p. 94.

Ceux dont la courbe se situe dans la région 2 et que l'on peut tracer expérimentalement, c'est le cas du fer ferrique[1].

Enfin, ceux dont la courbe se trouverait dans la région 3: cette courbe ne peut pas être obtenue expérimentalement puisqu'en diminuant le potentiel d'une électrode plongée dans une solution aqueuse d'un tel corps, l'eau serait réduite au préalable. C'est le cas, par exemple, du tétrathionate[3].

On raisonnerait de la même façon sur les réducteurs. Il est alors possible de faire le schéma représenté, Fig. 4.

III. *Potentiel d'une électrode dans une solution d'un système rédox*

Dans tout ce qui suit, nous supposerons qu'à l'équilibre le potentiel pris par une électrode inerte plongée dans une solution contenant différents corps est tel que la somme algébrique des densités de courant relatives à ces corps soit nulle. Ce qui revient à dire que l'échange d'électrons par l'intermédiaire de l'électrode est un état de régime stationnaire: si en une seconde l'ensemble des réducteurs présents en solution cède n électrons à l'électrode, elle en fournit n pendant le même temps à l'ensemble des oxydants.

a. *Cas où l'on peut tracer les deux courbes*

Reprenons l'exemple du système $[Fe(CN)_6]^{-3}/[Fe(CN)_6]^{-4}$. (Fig. 5).

Les densités de courant dues à l'eau sont négligeables vis-à-vis de celles dues au ferricyanure et au ferrocyanure. L'eau n'intervient donc pratiquement pas

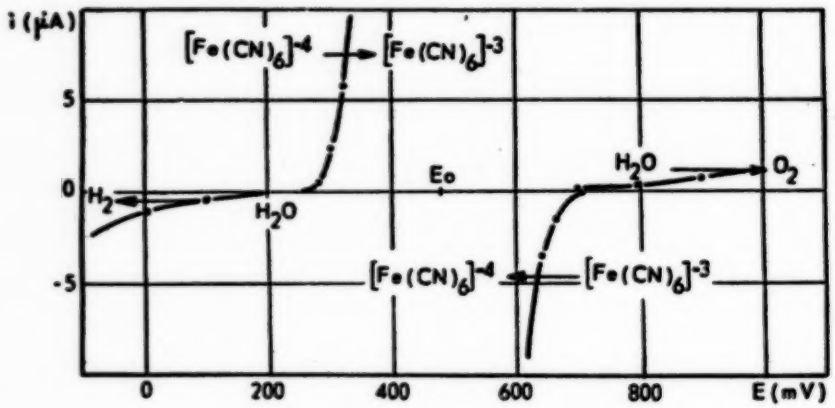


Fig. 5

sur la valeur du potentiel statique et si les activités des ions ferri-et ferrocyanhydriques sont égales, celui-ci est égal au potentiel normal. C'est également le cas des systèmes Fe^{+3}/Fe^{+2}, I_3^-/I^-.

Bibliographie p. 94.

b. *Cas où seule la courbe du réducteur peut être tracée*

Prenons l'exemple du système $SO_3^{-2}/S_2O_6^{-2}$.

Il est impossible de réduire électrolytiquement les ions $S_2O_6^{-2}$, l'eau étant réduite au préalable. Par contre l'ion sulfite est oxydable (Fig. 6).

De sorte que le potentiel d'une électrode plongée dans une solution de SO_3^{-2} et $S_2O_6^{-2}$ sera un potentiel mixte E_M pour la valeur duquel la densité de courant due à l'oxydation de SO_3^{-2} sera égale à celle due à la réduction de l'eau. *Le potentiel ne dépend naturellement pas de la concentration du dithionate.*

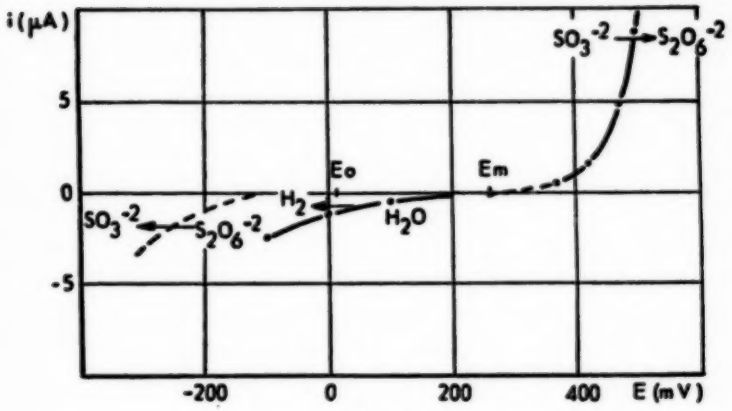


Fig. 6

C'est encore le cas des systèmes $S_2O_3^{-2}/S_4O_6^{-2}$ (voir plus loin), SCN^-/SO_4^{-2}, CN^-, cystéine/cystine, etc...

c. *Cas où seule la courbe de l'oxydant peut être tracée*

On raisonnerait comme dans le cas précédent. Le potentiel d'une électrode serait un potentiel mixte pour lequel la densité de courant due à la réduction de l'oxydant est égale à celle due à l'oxydation de l'eau (Fig. 7). C'est le cas des systèmes $HCrO_4^-/Cr^{+3}$, MnO_4^-/Mn^{+2}, etc...

d. *Cas où aucune courbe ne peut être tracée*

Une électrode plongée dans une solution d'un tel système ne prend pas de potentiel stable. Elle devrait prendre un potentiel tel que la densité de courant due à la réduction de l'eau égale celle due à son oxydation.

C'est par exemple le cas des ions ClO_4^- et Cl^-.

Si nous appelons corps électroactif un corps dont on peut tracer la courbe de polarisation ou, ce qui revient au même, capable

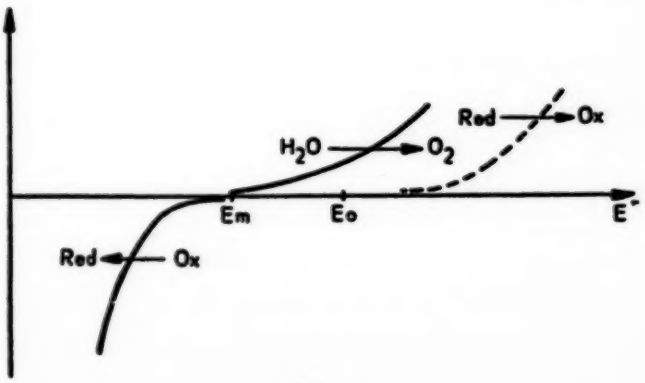


Fig. 7

Bibliographie p. 94.

de fixer un potentiel à l'électrode, le schéma de la Fig. 4 peut être représenté comme ci-dessous (voir Fig. 8).

IV. *Influence des gaz dissous*

L'oxygène est électroactif, il est en effet possible de tracer la courbe de polarisation correspondante (voir exemple du thiosulfate page 84).

Si la solution étudiée contient ce gaz, *ce qui est le cas général, il peut dans certains cas modifier* les résultats expérimentaux.

a. *Cas des réducteurs*

Pour les réducteurs, il faut envisager deux cas.

D'abord ceux qui sont stables en solution aqueuse mais oxydés par l'oxygène (par exemple Cr^{+2}, V^{+2}, leucodérivé du bleu de méthylène) n'existent plus en solution.

Pour les réducteurs stables à l'air (thiosulfate, thiocyanate, cystéine, etc. . . .) tout ce qui a été dit précédemment reste valable. Toutefois, lorsque seul le réduc-

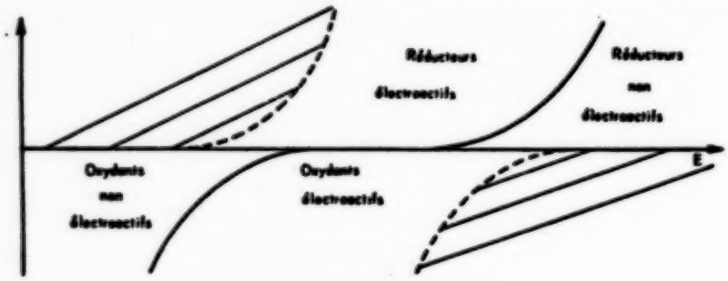


Fig. 8

teur est électroactif, le potentiel mesuré est un potentiel mixte entre le réducteur et l'oxygène dissous (pour plus de détails, voir le paragraphe suivant au sujet du système thiosulfate/tétrathionate).

b. *Cas des oxydants*

L'oxygène diminue la limite d'électroactivité des oxydants (voir détails et expériences au chapitre potentiels limites).

POTENTIOMÉTRIE STATIQUE

INTERPRÉTATION DES FAITS EXPÉRIMENTAUX

I. *Système thiosulfate-tétrathionate*

Nous avons étudié le système thiosulfate-tétrathionate.

$$2\ S_2O_3^{-2} - 2\varepsilon \rightleftharpoons S_4O_6^{-2}$$

dont la réaction de la droite vers la gauche est très difficilement réalisable.

Bibliographie p. 94.

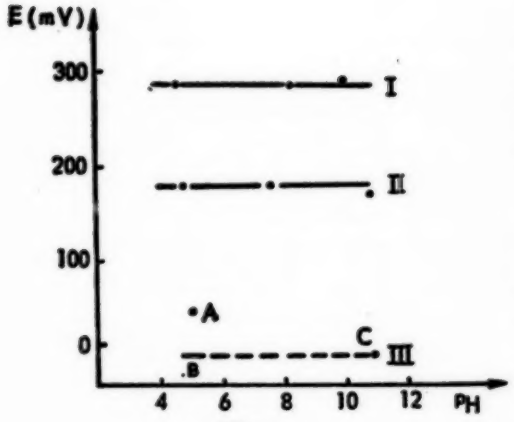


Fig. 9

Lorsque l'on plonge une électrode de platine poli dans une solution de thiosulfate, le potentiel varie vers une valeur à laquelle il se stabilise au bout d'environ 8 à 10 heures.

Ce potentiel est indépendant du pH (entre pH 4.5 et 10.5) et est égal à $0^{V}29$ pour une solution $M/10$ de force ionique 0.4 en présence d'air (courbe I, Fig. 9).

Si on opère sous atmosphère d'azote purifié par barbotage dans une solution acide de sulfate vanadeux[4], la courbe potentiel-pH est parallèle à la précédente mais décalée de 110 mv (courbe II, Fig. 9). Nous avons constaté que les ions vanadeux ne débarrassent pas quantitativement l'azote de l'oxygène.

Nous avons alors utilisé la méthode de FIESER[5]: l'azote barbote dans une solution alcaline d'hydrosulfite et de β-sulfonate d'anthraquinone, puis pour éliminer les dernières traces d'oxygène dans une solution xylénique de benzophénone en contact avec un alliage sodium-potassium (liquide à la température ordinaire). Dans ces conditions, le potentiel est voisin de $0^{V}0$, mais les mesures manquent de reproductibilité (points A, B, C, Fig. 9).

Il résulte des expériences précédentes que le potentiel d'une électrode de platine dans une solution de thiosulfate est très sensible aux dernières traces d'oxygène contenues dans la solution, comme le prouve d'ailleurs l'expérience suivante:

La benzophénone dans le xylène est bleue sous sa forme réduite, et jaune lorsqu'elle est oxydée. Le contact entre l'alliage Na-K et la solution n'étant pas toujours excellent, la régénération de la forme réduite s'obtient par agitation énergique du mélange. Si au cours d'une mesure la solution jaunit, on constate que parallèlement le potentiel augmente et après agitation, ce dernier diminue à nouveau.

Les résultats précédents demeurent inchangés si les solutions de thiosulfate sont additionnées de quantités variables de tétrathionate. Cette non électroactivité de l'ion $S_4O_6^{-2}$ a déjà été signalée, en particulier par Mlle BEZIER[6].

MICHAELIS ET FLEXNER[7] ont observé tous ces phénomènes sur le système cystéine-cystine, en particulier la variation importante de potentiel due aux dernières traces d'oxygène contenues dans la solution (nous reviendrons sur ce point au sujet des potentiels "irréversibles").

Nous avons essayé d'expliquer les résultats précédents à l'aide des courbes de polarisation.

L'appareillage utilisé est analogue à celui précédemment employé dans ce

Bibliographie p. 94.

laboratoire par Mme BERTIN[1] et R. GAUGUIN[2]. L'électrode polarisable est constituée par un fil de platine de 5 mm de long et 0.8 mm de diamètre soudé latéralement à un tube de verre tournant à raison de 450 tours par minute. Les solutions étudiées sont les mêmes qu'en potentiométrie statique. Afin d'éviter la correction de chute ohmique mal connue, le potentiel de l'électrode indicatrice est déterminé à l'aide d'une méthode d'opposition par rapport à une électrode de référence.

Lorsque l'on fixe la tension d'électrolyse, le potentiel de l'électrode est stable, tandis que l'intensité du courant diminue rapidement pendant 30 secondes, lentement ensuite. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, les lectures au galvanomètre sont faites une minute après la fixation de la tension. Dans ces conditions et pour de faibles courants (inférieurs à 10 μ A) le potentiel de l'électrode polarisable, pour une intensité donnée, n'est reproductible qu'à $\pm$ 15 mv et au même potentiel l'intensité ne l'est qu'à 20 % près. Les courbes ci-dessus sont tracées en partant d'un potentiel (variable selon les conditions) correspondant à une intensité négative (courant de réduction) d'environ 0.5 micro-ampère.

L'électrolyse d'une solution de thiosulfate $M/10$ et de pH 5.53 conduit aux courbes intensité-potentiel représentées Fig. 10. Courbe 1: expérience sous azote pur (benzophénone, alliage Na-K). — Courbe II: expérience sous azote purifiée par V^{+2} — Courbe III: expérience effectuée à l'air.

Pour des potentiels supérieurs à $0^{V}35$ ces trois courbes sont confondues. La partie correspondante représente l'oxydation de l'ion thiosulfurique. *Les portions cathodiques des courbes I et III représentent respectivement la réduction de l'eau et de l'oxygène dissous.*

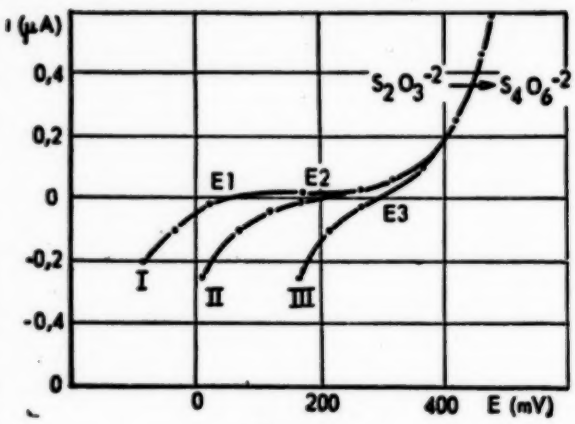


Fig. 10

On constate que les potentiels E_1, E_2, E_3 (Fig. 10) à courant nul correspondent sensiblement à ceux déterminés par potentiométrie statique dans les mêmes conditions.

Afin de préciser ce résultat nous opérons de la façon suivante: chaque courbe de polarisation est tracée alternativement à potentiel croissant et décroissant. L'intensité mesurée dans le premier cas est supérieure à celle obtenue dans le second pour un potentiel d'électrode déterminé. Mais le potentiel à courant nul est reproductible à $\pm$ 20 mv (sauf pour les mesures effectuées sous azote pur où les écarts atteignent 50 mv), et correspond à celui déterminé dans les mêmes conditions par potentiométrie statique.

Ces expériences reprises à différents pH donnent les mêmes valeurs de potentiel à courant nul et les courbes de polarisation sont superposables.

Bibliographie p. 94.

Remarque 1. Ces résultats prouvent, entr'autres, que la courbe de l'oxygène dissous est indépendante du pH (courbe III, Fig. 10).

Remarque 2. Le fait de retrouver pour $i = 0$ le potentiel obtenu statiquement justifie notre hypothèse initiale: le potentiel pris par l'électrode est tel que la somme des intensités d'oxydation et de réduction des réducteurs et des oxydants présents dans la solution soit nulle à l'équilibre.

Tous les résultats précédents (forme des courbes de polarisation, potentiels à courant nul) demeurent inchangés si les solutions contiennent en outre du tétrathionate.

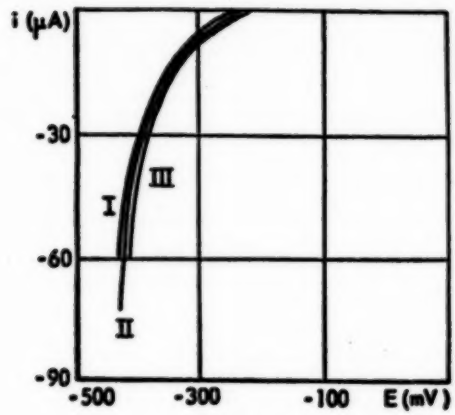


Fig. 11

De plus, lorsque l'on polarise négativement une électrode plongée dans une solution de tétrathionate on constate que l'eau est réduite avant les ions $S_4O_6^{-2}$. Les courbes I, II, III (Fig. 11) indiquent les résultats obtenus avec respectivement des solutions de tétrathionate, sulfate et mélange tampon seul de pH = 4.57. Le dégagement d'hydrogène est nettement visible sur l'électrode (au repos) à -0^V35. La courbe de polarisation du tétrathionate se situerait donc à des potentiels plus négatifs.

II. *Établissement du potentiel à l'électrode*

D'après la disposition relative des courbes de polarisation des différents corps électroactifs présents dans une solution, il est possible d'interpréter (au moins qualitativement) les phénomènes observés lorsque l'on y plonge une électrode.

Cette dernière peut porter des charges électriques (par exemple si elle a été frottée avec du papier abrasif) ou contenir des réactifs chimiques adsorbés au cours de traitements préalables. On peut dire que cette électrode est portée à un certain potentiel (incalculable pratiquement). L'électrode étant immergée il y aura échange d'électrons non compensé avec la solution jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint.

Nous supposons pour le moment les deux ions d'un même système électroactifs et les activités égales à l'unité. Si les courbes de polarisation sont disposées comme l'indique la Fig. 1, au potentiel normal correspond une forte densité de courant i_0 et au voisinage de ce potentiel une faible variation de ce dernier provoque une importante variation de la densité de courant. Donc, si l'on plonge une électrode dans un tel système, même pour un faible écart entre les potentiels de la solution et de l'électrode, la densité de courant sera grande et l'état stationnaire rapidement obtenu. C'est le cas par exemple des systèmes Fe^{+3}/Fe^{+2}, I_3^-/I^-, pour lesquels le potentiel se fixe pratiquement instantanément.

Bibliographie p. 94.

Si, au contraire, les courbes ont la disposition de la Fig. 2, même pour un écart important entre les potentiels de la solution et de l'électrode, le temps nécessaire à l'échange des charges portées par celle-ci sera grand car la densité de courant est faible.

Il est bien évident que ce raisonnement reste valable si un seul des ions est électroactif. La courbe de polarisation de l'autre étant remplacée par une des courbes de l'eau ou par celle de l'oxygène dissous. C'est le cas par exemple du thiosulfate (Fig. 10). Nous avons constaté pour cet ion qu'au voisinage du potentiel à courant nul E_1 sous atmosphère d'azote, une variation d'intensité de 10^{-8} ampère provoque une variation de potentiel d'environ 50 mv (courbe I, Fig. 10). La sensibilité du galvanomètre utilisé étant de $5 \cdot 10^{-9}$ ampère par division, on conçoit (les phénomènes de surface d'électrode mis à part) la difficulté de reproduire ces potentiels. Ceci explique, dans ce cas, (du moins qualitativement) le manque de reproductibilité des déterminations potentiométriques sous azote pur. Les valeurs obtenues sont reproductibles à $\pm$ 50 mv, tandis que les déterminations effectuées en présence d'air sont connues à $\pm$ 10 mv près.

Remarque. Si la courbe de polarisation du réducteur étudié se trouve à des potentiels supérieurs à ceux de la courbe de l'oxygène, celui-ci sera sans influence sur les mesures.

Par contre, au voisinage du potentiel d'équilibre la densité de courant est très faible à notre échelle (comme dans le cas du thiosulfate sous azote pur) et une légère translation des courbes parallèlement à l'axe des ordonnées change énormément la valeur de ce potentiel, ce qui serait peut-être une explication du phénomène d'empoisonnement d'électrode constaté en particulier avec l'ion thiocyanique par GAUGUIN[8].

Dans le cas des systèmes où un seul ion est électroactif (densité de courant à l'équilibre i_0 petite), le fait d'agiter la solution provoque une variation instantanée du potentiel, lequel reprend sa valeur au bout d'un certain temps. Ce phénomène a été constaté sur l'ion SCN^- [8], sur la cystéine[7], et nous l'avons observé avec le thiosulfate. Pour les systèmes à densité de courant i_0 grande (Fe^{+3}/Fe^{+2}) l'agitation est pratiquement sans effet.

Si l'on admet qu'au cours du déplacement relatif de l'électrode et de la solution il se développe des charges électriques, nous sommes ramenés au problème de l'immersion d'une électrode dans une solution oxydo-réductrice. On conçoit de la sorte la stabilité du potentiel statique d'un système à forte densité de courant et l'instabilité, ainsi que le manque de reproductibilité de celui obtenu dans les autres cas.

III. *Potentiels limites*

Considérons une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un même système. Si la concentration du réducteur devient très petite, le potentiel devrait

Bibliographie p. 94.

devenir très grand. L'expérience montre qu'il tend vers une limite. Ce phénomène a déjà été observé et étudié par de nombreux auteurs: MICHAELIS[7], BANCROFT[9], THIESSE[10].

Nous envisagerons quelques cas pour lesquels les données sont suffisantes.

a. *Cas du fer ferrique*

Il fut étudié par Mlle BEZIER[11], qui aboutit aux conclusions suivantes: Lorsque les ions Fe^{+3} et Fe^{+2} sont tous deux présents à des concentrations supérieures à 10^{-5}, le potentiel d'oxydo-réduction est donné par la formule:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \text{ Ln } \frac{|Fe^{+3}|}{|Fe^{+2}|} = 0.735 + 0.058 \log \frac{|Fe^{+3}|}{|Fe^{+2}|}$$

Lorsque la concentration de l'ion Fe^{+3} est supérieure à 10^{-5} et que celle de l'ion Fe^{+2} est inférieure à cette limite, tout se passe comme si la concentration de ce dernier devenait constante et on trouve la loi empirique suivante:

$$E = E_1 + 0.058 \log |Fe^{+3}| = 1.00 + 0.058 \log |Fe^{+3}|$$

Lorsque la concentration des deux ions est inférieure à 10^{-5} le potentiel n'a pas de valeur définie.

Mme C. BERTIN[1] a tracé les courbes de polarisation du fer ferrique représentées Fig. 12.

D'après ces courbes, on voit que pour une concentration de Fe^{+3} inférieure à 10^{-5} cet ion n'est plus électroactif, sa courbe de polarisation se trouvant au-delà de celle de réduction de l'eau. Cette concentration est justement celle obtenue par BEZIER en potentiométrie statique comme concentration limite d'électroactivité de Fe^{+3}.

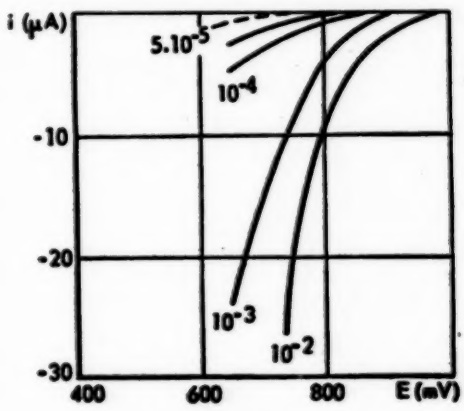


Fig. 12

Pour de plus grandes dilutions on observe un potentiel mixte entre les ions Fe^{+2} et H^+ de l'eau.

On raisonnerait de la même façon sur la limite d'électroactivité de Fe^{+2}.

Remarquons que l'oxygène dissous est sans influence sur le potentiel limite de solutions ferriques (concentration de Fe^{+2} inférieure à 10^{-5}). En effet dans ce cas on observe un potentiel mixte entre Fe^{+3} et la courbe *d'oxydation* de l'eau. C'est exactement le cas opposé à celui du thiosulfate, où on observe, comme nous l'avons mentionné précédemment, un potentiel mixte entre le réducteur et la courbe de *réduction* de l'eau ou de *réduction* de l'oxygène si ce dernier est présent dans la solution.

Bibliographie p. 94.

En ce qui concerne le potentiel limite de l'ion ferreux, l'oxygène peut intervenir pour en modifier la valeur, quoique pour les fortes dilutions de cet ion sa courbe de polarisation soit située à des potentiels élevés (Remarque p. 86).

Mais, comme il a déjà été vu, la courbe de l'oxygène étant indépendante du pH, le potentiel limite d'une solution ferreuse le sera également.

Toutes ces remarques restent valables pour les systèmes rédox ne faisant pas intervenir de protons en particulier pour les ions ferri- et ferrocyanhydriques étudiés par le même auteur.

b. *Cas du ferricyanure*

Mlle BEZIER a introduit pour les oxydants et les réducteurs la notion de concentration limite, concentration en-dessous de laquelle le corps n'est plus susceptible d'agir sur l'électrode. Par exemple la concentration limite des ions Fe^{+2} et Fe^{+3} est 10^{-5} ion-gramme/litre. DUCRET[12] a montré que les concentrations limites des ions vanadyle et vanadate sont toutes deux égales à 10^{-4} ion-gramme/litre.

Nous avons déterminé l'influence de l'oxygène dissous sur la concentration limite de l'ion ferricyanhydrique.

Pour des concentrations supérieures ou égales à 10^{-4} ion-gramme/litre, les courbes de polarisation sont les mêmes à l'air ou sous azote pur.

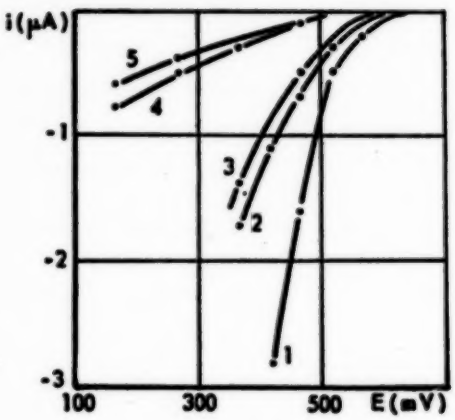


Fig. 13

Les courbes (Fig. 13) indiquent les résultats obtenus lorsque l'on polarise négativement une électrode plongée dans les solutions suivantes:

1. Ferricyanure (10^{-4} ion-g/litre) dans une solution de tampon acétique de pH = 5.9 et de force ionique 1, à l'air ou sous azote.
2. Solution tampon seule à l'air.
3. Solution de ferricyanure 10^{-5} *M* à l'air (l'écart entre les courbes 2 et 3 correspond à la reproductibilité des mesures).
4. Solution de ferricyanure 10^{-5} *M* sous azote pur.
5. Solution tampon sous azote pur.

On voit, d'après ces résultats, que les courbes 2 et 3 représentent la réduction de l'oxygène dissous.

De plus la limite d'électroactivité du ferricyanure à l'air est un peu inférieure à 10^{-4} ion-g/litre, tandis que sous atmosphère inerte, elle est abaissée à 10^{-5} ion-g/litre.

Bibliographie p. 94.

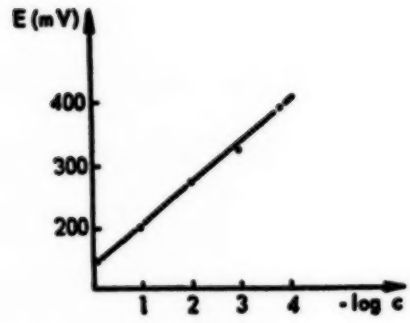


Fig. 14

c. *Cas du thiosulfate*

Nous avons déterminé la relation existant entre le potentiel d'une électrode de platine plongée dans une solution de thiosulfate et la concentration de ce dernier. Les mesures sont effectuées sur des solutions de pH 5.4 et de force ionique égale à 3, dans lesquelles barbote de l'azote purifié par du sulfate vanadeux. Les résultats sont indiqués Fig. 14.

Le potentiel suit la loi:

$$E = 0.13 - 0.064 \log |S_2O_3^{-2}|$$

pour des concentrations en thiosulfate supérieures ou égales à 10^{-4} ion-g/litre. Pour des concentrations inférieures, il est impossible d'obtenir un potentiel stable et reproductible.

Les courbes de polarisation obtenues avec les mêmes solutions dans les mêmes conditions sont indiquées Fig. 15.

Courbe I	Thiosulfate	0.9	*M*
Courbe II	„	10^{-1}	*M*
Courbe III	„	10^{-2}	*M*
Courbe IV	„	10^{-3}	*M*
Courbe V	„	10^{-4}	*M*
Courbe VI	„	10^{-5}	*M* (ou mélange tampon seul).

La courbe VI représente l'oxydation anodique de l'eau.

La concentration limite obtenue à l'aide des courbes de polarisation est bien égale à celle obtenue par potentiométrie statique (10^{-4} ion-g/litre).

Remarquons qu'elle est indépendante de la présence ou de l'absence d'oxygène dans la solution. En effet l'électroactivité du thiosulfate (et d'un réducteur en général) est limitée par la courbe d'oxydation anodique de l'eau.

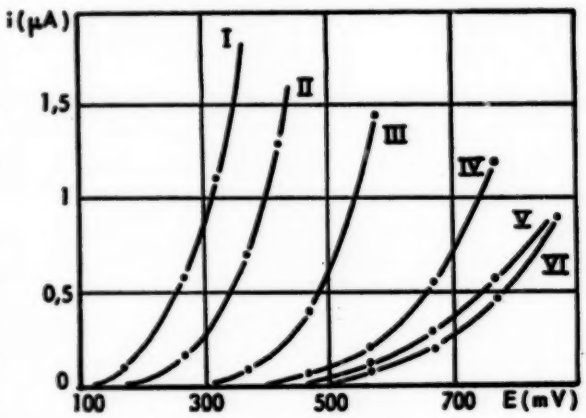


Fig. 15

IV. *Potentiels "irréversibles"*

Il existe un grand nombre de systèmes oxydo-réducteurs où l'un des ions n'est pas électroactif quelle que soit sa concentration.

Bibliographie p. 94.

Le potentiel pris par une électrode plongée dans une solution d'un tel système ne dépend que de la concentration de l'ion électroactif. C'est le cas par exemple des systèmes thiosulfate/tétrathionate, bichromate/chrome (III), cystéine/cystine pour lesquels le potentiel ne dépend respectivement que des concentrations en $S_2O_3^{-2}$, $Cr_2O_7^{-2}$ et cystéine.

C'est également le cas du système thiocyanate/sulfate-cyanure étudié par GAUGUIN[8].

$$SCN^- + 4\,H_2O \rightleftharpoons SO_4^{-2} + HCN + 7\,H^+ + 6\varepsilon$$

où le potentiel ne dépend que de la concentration de l'ion SCN^-.

L'auteur a également montré que le potentiel normal "irréversible" ($|SCN^-| = I$) est supérieur au potentiel normal E_o calculé à partir des données thermodynamiques. Il a généralisé cette propriété: si seul le réducteur est électroactif, le potentiel normal "irréversible" ($|Red| = I$) est supérieur au potentiel normal d'équilibre. Si seul l'oxydant est électroactif, le potentiel normal "irréversible" ($|Ox| = I$) est inférieur au potentiel normal d'équilibre.

Comme nous l'avons vu précédemment (p. 81) la non électroactivité de certains ions est interprétée par le fait que les courbes de polarisation sont situées au-delà de celles de l'eau, et que leur influence est négligeable vis-à-vis de ces dernières. De plus, d'après les Figs. 6 et 7, notre explication est en parfait accord avec les conclusions précédentes en ce qui concerne les valeurs relatives des potentiels expérimentaux et calculés. Si seul le réducteur est électroactif (cas représenté Fig. 6), on voit que E_M est supérieur à E_o; dans le cas contraire (Fig. 7), on a bien E_M inférieur à E_o.

GAUGUIN a généralisé la notion de concentration limite: le potentiel mesuré d'un système ne suit la formule de NERNST que si les concentrations de l'oxydant et du réducteur sont supérieures aux concentrations limites correspondantes.

Comme nous l'avons déjà dit, un réducteur (ou un oxydant) est, ou n'est pas, électroactif suivant la position relative de sa courbe de polarisation par rapport à celle de l'eau. Lorsque la concentration est égale à la concentration limite, la courbe de polarisation correspondante se superpose à celle de l'eau. Si elle est supérieure à la solubilité du sel introduit dans la solution, l'ion considéré ne pourra jamais être électroactif.

Formule donnant les potentiels mesurés dans l'eau ou en présence d'oxygène

Considérons le système oxydo-réducteur:

$$Ox + n\,\varepsilon \rightleftharpoons Red$$

a. *Cas où l'oxygène intervient*

Soit une solution d'un tel système à l'air. Ecrivons que le potentiel pris par une électrode inerte est tel que la somme algébrique des densités de courant soit nulle.

Bibliographie p. 94.

$$k_R|\mathrm{Red}|e^{\frac{\beta n F}{RT}E} = k_O|\mathrm{Ox}|e^{-\frac{\alpha n F}{RT}E} + K|O_2|e^{-\frac{\alpha' n F}{RT}E}$$

$$= k_O|\mathrm{Ox}|e^{-\frac{\alpha n F}{RT}E}\left[1 + \frac{K|O_2|}{k_O|\mathrm{Ox}|}\cdot e^{\frac{(\alpha-\alpha')nF}{RT}E}\right]$$

Pour alléger les calculs nous supposons d'abord que $\alpha = \alpha'$ et que le nombre d'électrons échangés par le système est égal à celui intervenant dans la réduction de l'oxygène. L'équation précédente devient alors, en prenant les logarithmes:

$$E = \frac{RT}{nF}\mathrm{Log}\frac{k_O}{k_R} + \frac{RT}{nF}\mathrm{Log}\frac{|\mathrm{Ox}|\left[1 + \frac{K|O_2|}{k_O|\mathrm{Ox}|}\right]}{|\mathrm{Red}|}$$

Si le système est très oxydant (k_O très grand devant K) ou si la concentration de l'oxydant est grande, le terme $\frac{K|O_2|}{k_O|\mathrm{Ox}|}$ est négligeable devant l'unité et l'expression précédente se ramène à la formule de NERNST.

Si au contraire l'oxydant n'est pas électroactif (k_O très petit devant K) on peut négliger 1 devant $\frac{K|O_2|}{k_O|\mathrm{Ox}|}$ et on peut écrire:

$$E = \frac{RT}{nF}\mathrm{Log}\frac{k_O}{k_R} + \frac{RT}{nF}\mathrm{Log}\frac{K|O_2|}{k_O|\mathrm{Red}|}$$

formule montrant que pour une concentration donnée de réducteur le potentiel est proportionnel au logarithme de la concentration de l'oxygène dissous.

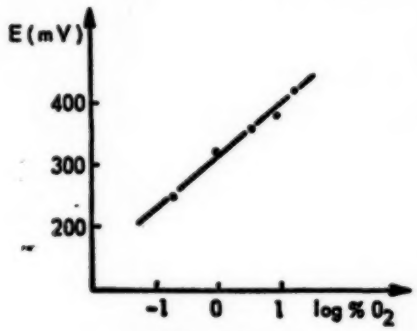


Fig. 16

MICHAELIS ET FLEXNER[7] ont déterminé le potentiel d'une solution de cystéine en fonction du pourcent d'oxygène contenu dans l'azote barbotant dans la solution étudiée. Si l'on passe aux logarithmes on obtient la courbe représentée Fig. 16 (en parfait accord avec le fait que le potentiel est proportionnel à $\log|O_2|$).

Pour une solution totalement débarrassée d'oxygène contenant un mélange de cystéine et de cystine, ces auteurs montrent qu'à 38° C le potentiel mesuré est de la forme:

$$E = -0.001 - 0.0617 \log|\text{cystéine}| - 0.0617\ \mathrm{pH}$$

ce qui met bien en évidence la non électroactivité de la cystine.

Bibliographie p. 94.

b. *Les systèmes de l'eau*

Si l'on opère dans une solution totalement débarrassée d'oxygène, la courbe de polarisation de ce gaz est remplacée par celle de réduction de l'eau et on obtiendra toujours une équation de la forme:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} L \frac{C_{ox} + C_{LIM.\ ox}}{C_{red}}$$

relation proposée par GAUGUIN pour tenir compte de la non électroactivité de certains ions.

Cette formule simplifiée ne s'applique pas à tous les cas, car pour l'établir nous avons supposé que le système rédox envisagé faisait intervenir le même nombre d'électrons que celui mis en jeu au cours de la réduction électrochimique de l'oxygène ou de l'eau.

Remarque. Nous avons indiqué (Fig. 8) un schéma permettant d'interpréter l'électroactivité des ions en solution aqueuse.

Si cette dernière contient de l'oxygène dissous, ce schéma se modifie comme il est indiqué Fig. 17.

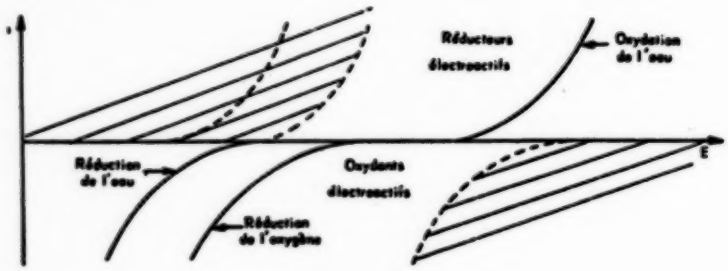


Fig. 17

V. *Utilisation des résultats précédents en potentiométrie statique*

Le problème pratique qui se pose en potentiométrie statique est le suivant: dans quels cas a-t-on le droit d'opérer en présence d'air ou, ce qui revient au même, dans quels cas l'oxygène ne perturbe-t-il pas les mesures?

a. *Si la forme réduite du système envisagé est oxydée par l'oxygène* atmosphérique (Cr^{+2}, V^{+2}, Ti^{+3}, forme réduite des indophénols, du bleu de méthylène, etc. . . .) il est bien évident que seules les mesures en atmosphère inerte ont un sens.

b. *Si seul le réducteur est électroactif* (concentration de l'oxydant inférieure à sa concentration limite) et s'il est stable à l'air, le potentiel peut varier dans de larges proportions mais sa concentration limite demeure inchangée (cas du thiosulfate). Toutefois, si le potentiel mesuré est assez élevé, les mesures effectuées à l'air sont identiques à celles obtenues en atmosphère inerte (cas du thiocyanate).

c. *Lorsque seul l'oxydant est électroactif* (concentration du réducteur inférieure à sa concentration limite) les mesures effectuées en présence ou en absence d'oxy-

Bibliographie p. 94.

gène sont identiques. Cependant la présence de ce gaz a pour effet d'augmenter la concentration limite (cas du ferricyanure).

d. *Quand les deux formes sont présentes en solution*, tant que l'oxydant est à une concentration supérieure à *sa concentration limite en présence d'air*, ce dernier ne perturbe pas les mesures; au potentiel d'équilibre la densité de courant due à l'oxygène étant négligeable vis-à-vis de celle due à l'oxydant, c'est le cas des systèmes Fe^{+3}/Fe^{+2}, $[Fe(CN)_6]^{-3}/[Fe(CN)_6]^{-4}$, I_3^-/I^-, etc. . . . .

e. *Si la solution contient deux réducteurs électroactifs*, le potentiel pris par une électrode est égal au potentiel limite du réducteur le plus fort. En effet, on voit aisément sur la Fig. 18 qu'au potentiel E_M la densité de courant due au deuxième réducteur (Red_2) est négligeable vis-à-vis de celle due au premier (Red_1).

Toutefois ceci suppose que les courbes de polarisation des deux réducteurs sont suffisamment distantes l'une de l'autre (100 mv par exemple). Dans le cas contraire, on ne peut plus négliger une densité de courant devant l'autre et le potentiel mesuré sera toujours inférieur à celui obtenu avec chacun des réducteurs pris séparément.

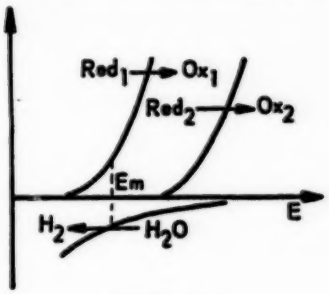


Fig. 18

f. *La solution contient deux oxydants électroactifs*. On raisonnerait comme précédemment. Le potentiel obtenu est celui de l'oxydant le plus fort.

g. *Si on cherche à déterminer uniquement les coefficients d'une réaction*, il est inutile d'opérer à l'abri de l'air. Les potentiels observés à l'air seront supérieurs à ceux obtenus sous azote pur (si ce gaz intervient), mais la courbe de polarisation de l'oxygène étant indépendante du pH, les courbes potentiel-pH, par exemple, seront parallèles. C'est ce que nous avons observé avec le thiosulfate (Fig. 9).

RÉSUMÉ

Les résultats expérimentaux observés lors des déterminations potentiométriques peuvent être expliqués au moyen des courbes de polarisation. Ainsi sont données les explications des phénomènes suivants:

— Électroactivité et non électroactivité des ions.
— Nature du potentiel pris par une électrode.
— Temps nécessaire à l'établissement d'un potentiel stable.
— Signification des potentiels et des concentrations limites.
— Influence de l'oxygène sur la valeur des potentiels mesurés et sur lalimi te d'électroactivité des oxydants.
— Signification des potentiels dits "irréversibles".
— Formules donnant les potentiels en présence d'oxygène.
— Utilité, ou non, de débarrasser la solution d'oxygène en vue de déterminations potentiométriques.

Il apparaît que pour tous les systèmes rédox "lents", qui sont les plus nombreux tant en chimie minérale qu'en chimie organique, la connaissance des courbes de polarisation est fondamentale.

Bibliographie p. 94.

SUMMARY

The observed experimental results of the potentiometric determinations can be explained by means of the polarisation curves.

Thus explanations are given of the following phenomena:

Electro-activity and non-electro-activity of ions.

Nature of the potential taken by an electrode.

Time required to establish a stable potential.

Significance of the limiting potentials and the limiting concentrations.

Influence of oxygen on the value of the measured potentials and on the limit of electro-activity of the oxidants.

Significance of the "irreversible" potentials.

Formulas giving the potentials in the presence of oxygen.

Utility of removing the oxygen from the solution in view of potentiometric determinations.

It appears that for all the "slow" redox systems, which are very numerous in inorganic and organic chemistry, the knowledge of the polarisation curves is fundamental.

ZUSAMMENFASSUNG

Die experimentellen Ergebnisse der potentiometrischen Bestimmungen können mit Hilfe der Polarisationskurven erklärt werden.

Es werden Erklärungen für die folgenden Erscheinungen gegeben:

Elektroaktivität und -inaktivität der Ionen;

Art des von einer Elektrode angenommenen Potentiales;

Einstellungszeit eines stabilen Potentiales;

Bedeutung der Grenzpotentiale und Grenzkonzentrationen;

Einfluss des Sauerstoffes auf den Wert der gemessenen Potentiale und auf die Grenz-Elektroaktivität der Oxydationsmittel;

Bedeutung der sogenannten „irreversibelen" Potentiale;

Formeln, welche das Potential in Gegenwart von Sauerstoff geben;

Nützlichkeit der Sauerstoff-Entfernung aus der Lösung, in welcher eine potentiometrische Bestimmung ausgeführt werden soll.

Es zeigt sich, dass für alle „langsamen" Redoxsysteme, welche sowohl in der anorganischen wie in der organischen Chemie bei weitem die zahlreichsten sind, die Kenntnis der Polarisations kurven grundlegend ist.

BIBLIOGRAPHIE

1 C. BERTIN, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 9.

2 R. GAUGUIN, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 200.

3 J. COURSIER, *Comptes rendus du Comité International de thermodynamique et de cinétique électrochimiques*, Berne, Août 1951 (à paraître).

4 L. ET T. MEITES, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 984.

5 L. F. FIESER, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 2639. *Experiments in Organic Chemistry*, Second edition, part. II, p. 395.

6 D. BEZIER, *Bull. soc. chim.*, 9 (1942) 667.

7 MICHAELIS, *Oxidation Reduction Potentials*, p. 128-142.

8 R. GAUGUIN, *Ann. Chim.*, 4 (1949) 832.

9 N. D. BANCROFT, *Z. Phys. Chem.*, 10 (1892) 387.

10 X. THIESSE, Thèse-Nancy 1937.

11 D. BEZIER, Thèse-Paris 1945.

12 L. DUCRET, Thèse-Paris 1948.

Reçu le 5 janvier 1952

COMMUNICATION

INTERNATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL CHEMISTRY, 1952

Arrangements for the forthcoming International Congress on Analytical Chemistry are now considerably advanced and we are able to publish further details.

The Congress will be held under the patronage of the International Union of Pure and Applied Chemistry and will meet at Oxford, during the period of the 4-9th September, 1952.

The President of the Congress is Sir ROBERT ROBINSON, O.M., D.Sc., F.R.S., and Sir WALLACE AKERS, C.B.E., F.R.I.C., F.R.S. is Vice-President.

MEETINGS OF BOARD AND COMMISSIONS

Meetings of the Board of Section V, the Analytical Chemistry Section, of the International Union of Pure and Applied Chemistry will take place on the 3rd and 10th September, and also of the following Commissions of the Section:

Physico-Chemical Data, Analytical Reactions, Microtechniques, Terminology and Expression of Analytical Results. In addition, there will be a meeting of the Commission on the Study of Fats, of Section VI, the Applied Chemistry Section.

CONGRESS LECTURES

The three main Congress Lectures to be given are:

1. "Research in Analytical Instrumentation"
   by Dr R. H. MULLER (Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico).
2. "The value and economic importance of Chemical Analysis in Industry and Manufacture"
   by Dr. L. H. LAMPITT (Chief Chemist and Director, J. Lyons & Co. Ltd., England).
3. "A contemporary assessment of the place of classical methods in Chemical Analysis"
   by Professor C. J. VAN NIEUWENBURG, (Professor of Chemistry, Technical University of Delft, Holland).

PAPERS

The following papers in the Scientific Sessions have been promised:

Section 1 — *Microchemical Analysis*

"A counter current micro rotary extractor as an analytical tool".
Dr R. SPENCE AND R. J. W. STREETON (Atomic Energy Research Establishment, Harwell).

"Direct iodometric micro determination of oxygen in organic compounds".
J. UNTERZAUCHER (Bayer Works, Germany).

"The gravimetric estimation of lead, silver and mercurous mercury on the microgram scale".
HAMED M. EL-BADRY AND CECIL L. WILSON (The Queen's University of Belfast).

"Determination of fluorine in organic compounds containing bromine, iodine, sulphur, phosphorus and arsenic on the semimicro scale".
R. BELCHER, E. F. CALDAS AND S. J. CLARK (Birmingham University).

Title to be decided.
Professor P. W. WEST (Louisiana State University, U.S.A.).

Section 2 — *Biological*

"The use of protozoa in analysis".
L. H. HAMILTON, S. H. HUTNER AND L. PROVASOLI (The Sloan Kettering Institute for Cancer Research, New York, U.S.A.).

"The use of fungi for determining trace metals in biological materials".
D. J. D. NICHOLAS (University of Bristol).

"Quantitative assay of pyrogens by the febrile response in rabbits".
D. M. TENNENT (Merck Institute, New Jersey, U.S.A.).

Section 3 — *Electrical Methods*

"A fundamental approach to the establishment of pH standards".
R. C. BATES (National Bureau of Standards, Washington, U.S.A.).

"Determination of the equivalence point in potentiometric titrations".
G. GRAN (Svenska Traforskningsinstitutet, Stockholm, Sweden).

"Replacement of standard cell and salt bridge by indicator electrodes and the use of non-aqueous solutions in potentiometry".
E. BISHOP (King's College, University of Durham).

"Square wave polarography".
G. C. BARKER (Atomic Energy Research Establishment, Harwell).

"Polarography of tetrathionates".
W. CULE DAVIES AND W. FURNESS (Brotherton & Co. Ltd., Leeds).

Section 4 — *Optical Methods*

"Ultra violet absorptiometric determination of arsenic as 12-molybdoarsenic acid".

Professor M. G. MELLON AND COE WADELIN (Purdue University, U.S.A.).

"Ultra violet absorption spectra of pyridoxine and related compounds".

AGNES K. LUNN AND Professor R. A. MORTON (University of Liverpool).

"Recent advances in infra-red spectroscopy with reference to analytical applications".

N. SHEPPARD (University of Cambridge).

"Intensity measurements with time-controlled photo tubes".

Professor G. H. DIEKE (Johns Hopkins University, Baltimore, U.S.A.).

"The colorimetry of indicators".

J. KING (Government Laboratory, London).

"Identification by X-Ray diffraction of crystalline inclusions in glass".

H. P. ROOKSBY (The General Electric Co. Ltd., Wembley).

"Metals in Oils: their determination by spectrographic methods and the errors involved".

A. J. HAM, J. NOAR AND J. G. REYNOLDS (Thornton Research Centre, Chester).

Section 5 — *Radiochemical*

"Activation analysis of the alkali metals".

M. T. KELLEY (Oak Ridge, National Laboratory, Tennessee, U.S.A.).

"The Analytical Chemistry of astatine".

A. H. W. ATEN, Jr. (Instituut voor kernphysisch Onderzoek, Amsterdam, Holland).

"Determination of small quantities of uranium in rocks and minerals by radioactivation".

A. A. SMALES (Atomic Energy Research Establishment, Harwell).

"Precision alpha counting with special reference to the measurement of standard sources".

R. HURST AND G. R. HALL (Atomic Energy Research Establishment, Harwell).

"Solvent extraction of Group IIIB metal halides".

H. M. N. H. IRVING AND F. ROSSOTTI (University of Oxford).

Section 6 — *Organic Complexes*

"Some factors controlling the selectivity of organic reagents".

H. M. N. H. IRVING (University of Oxford).

"The stability of metal chelates in relation to their use in analysis".
Professor F. FREISER (University of Pittsburgh, U.S.A.).

"1,10-phenanthroline and mono-, di-, tri- and tetra-methyl-1,10-phenanthrolines as chelated copper complex cations".
W. H. MCCURDY AND G. FREDERICK SMITH (Noyes Chemical Laboratories, University of Illinois, Urbana, Illinois, U.S.A.).

"The complexes formed by thorium and uranyl ions with "Complexones".
M. J. CABELL (Atomic Energy Research Establishment, Harwell).

Title to be decided.
W. SCHLENK (Badische Anilin und Sodafabriken, Oppau, Germany).

Section 7 — Reporting of Results

"Statistical aspects of analytical determinations".
W. J. YOUDEN (Statistical Engineering Laboratory, The National Bureau of Standards, Washington, U.S.A.).

"Statistical design in the study of analytical methods".
G. E. P. BOX (Imperial Chemical Industries, Dyestuffs Division, Manchester).

"Statistical Methods in radiochemistry".
L. MARTIN (State Institute of Agronomics, Belgium).

Section 8 — Adsorption and Partition Methods

Chromatography

"Gas Chromatography".
J. GRIFFITHS, D. JAMES AND C. S. G. PHILLIPS (Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford).

"Gradient Elution Analysis".
R. J. P. WILLIAMS (Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford).

"Gas-Liquid partition chromatography".
A. J. P. MARTIN AND A. T. JAMES (National Institute for Medical Research, London).

"Chromatography of larger molecules".
R. L. M. SYNGE (Rowett Research Institute, Scotland).

"Instrumental approaches to paper chromatography".
DORIS L. CLEGG (Mrs. R. H. MULLER).

"Quantitative inorganic paper chromatography".
Madame A. LACOURT, G. SOMMEREYNS AND G. WANTIEZ (Université Libre de Bruxelles).

Ion Exchange

"Displacement chromatography of amino-acids and organic bases using ion-exchange resins".

S. W. PARTRIDGE (Low Temperature Station for Biochemistry and Biophysics).

"Applications of ion-exchange to analytical chemistry".

E. R. TOMPKINS (University of California, U.S.A.).

Section 9 — General

"Solubilisation titration. A rapid method for the analysis of binary mixtures of organic liquids".

E. C. LUMB AND P. A. WINSOR (Thornton Research Centre, Chester).

"Quantitative determination of organic halides".

G. SALOMON (The Rubber Foundation, Delft, Holland).

Professor I. M. KOLTHOFF of the University of Minnesota, U.S.A. has also agreed to present a paper on "The Ageing of Precipitates".

These sessions will be held in the rooms of the Examination Schools, and two sessions will be held in parallel.

The papers will be issued to registered members in pre-print form before the Congress meets. They will be in English, but each paper will include a summary in English, French and German.

About thirty minutes will be allowed for each paper. Authors will not be asked to read their papers, but only to give a brief introduction so as to leave time for a full discussion.

PUBLICATION

The whole of the proceedings will be published after the Congress, in "The Analyst", probably in the November and December issues, or in a special issue.

LABORATORY DEMONSTRATIONS

Through the co-operation of Industrial Government, D.S.I.R. and University Laboratories, a very large collection of interesting and representative exhibits has been arranged and will be demonstrated in the Dyson Perrins Laboratory. These will illustrate new techniques or special applications of older techniques in analytical chemistry.

The organisation of these demonstrations is in the hands of Mr. F. R. JONES of The Laboratories, J. Lyons & Co. Ltd.

TRADE EXHIBITION

A large number of firms will be exhibiting modern apparatus and books in rooms in the Examination Schools.

This exhibition is under the control of Mr. W. THOMPSON, The Physics Department, Imperial College of Science, South Kensington.

A catalogue of the laboratory demonstrations and the trade exhibition will be available to registered members.

SOCIAL

In addition to the Scientific Sessions there will be social functions and excursions to places of interest within reach of Oxford, and a special programme will be arranged for ladies not taking part in the Scientific Sessions.

The social functions will probably include: a civic reception by the Mayor of Oxford, a banquet at Christ Church College and a reception by the Vice-Chancellor of the University, at Wadham College. Tours of the colleges will also be arranged. A number of seats are being booked provisionally for performances at the Shakespeare Memorial Theatre, Stratford-upon-Avon. Special arrangements have been made by the Dean for those wishing to attend service at Christ Church Cathedral on Sunday evening. It is hoped to wind up the Congress with a dance.

Fuller details of the arrangements and the costs will be given in the final programme to be issued later.

ACCOMMODATION

Accommodation for men has been reserved in Christ Church College, University College, Magdalen College, Hertford College and St. Peters Hall. Limited accommodation for ladies is available in St. Peters Hall, University College and the hostels of Magdalen College. There is still some accommodation remaining for men. Further accommodation, not in colleges, is being arranged for ladies.

The Congress cannot be responsible for the arrangement of hotel accommodation but for the convenience of those who may prefer to stay at an hotel a list of hotels in Oxford is shown hereunder:

The Randolph, The Mitre, The Eastgate, The Golden Cross, The Kings' Arms, Royal Oxford, The Isis.

Bookings for hotels will have to be made direct and not through the Committee. It will be an advantage to members making their own arrangements with any of these hotels to mention their connection with the Congress.

Over 600 tentative applications have already been received from chemists, from twenty countries.

The final form of application for membership, together with the full programme of scientific and social functions will be sent out in the course of a few weeks.

REGISTRATION

The registration fee for the Congress is £ 2, but for a lady guest accompanying a member and not otherwise applying for membership, the fee will only be £ 1.

Intending members are asked *not* to send in registration fees till they have received the full programme and application form.

REVUE DES LIVRES

Arbeitsmethoden der Modernen Naturwissenschaften:
Absorptions-Spektralanalyse **von FRANZ X. MAYER UND ALFRED LUSZCZAK. Walter de Gruyter Co. Berlin W35, 1951. XIV und 238 Seiten, mit 74 Abbildungen. Ganzleinen DM 14.—.**

Les deux auteurs sont respectivement privat-docent de chimie toxicologique à l'Institut de Médecine Légale de l'Université de Vienne et professeur extraordinaire à la Technische Hochschule de Vienne. Ils ont à leur actif de nombreuses publications et une grande expérience sur la séparation et le dosage de nombreux composés présents simultanément dans un mélange. L'analyse spectrale par absorption, dans l'ultra-violet entr'autres, leur a permis de saisir jusqu'à neuf composés dans un même mélange.

Sollicités par feu le professeur A. THIEL de Marburg, fin 1941, de faire connaître leur expérience sous forme d'un petit traité destiné aux étudiants, aux chimistes, aux médecins et à tous ceux qui pourraient être intéressés à l'analyse spectrale par absorption, les auteurs ont entrepris la réalisation d'un travail, qui, retardé par la guerre, n'en fut pas moins terminé en 1945. Toutefois les circonstances de l'après-guerre n'en permirent pas l'impression avant 1951.

Dans ces conditions il en est résulté un petit volume ne manquant point de qualités, mais qui rend compte uniquement des méthodes et appareils en usage en Europe Centrale avant, pendant et après la deuxième guerre mondiale. La littérature anglo-saxonne, si développée en matière de spectrophotométrie, y fait quasi complètement défaut. Les appareils à cellules photoélectriques n'y figurent pratiquement pas. Sous ce rapport les auteurs ne sont pas „up-to-date".

Le livre comprend trois parties. La première est de nature théorique et relative à l'absorption de la lumière et à ses applications en analyse quantitative et qualitative. La seconde décrit les appareils et les méthodes permettant de dresser une courbe d'absorption et discute les erreurs d'analyse. La troisième décrit douze exemples d'analyses du domaine d'application familier aux auteurs, concernant des dosages et des séparations de mélanges de composés organiques en général.

Tenant compte de ce qui a été dit au début, ce petit travail a ses mérites, ce qui n'empêche qu'il paraît dix ans trop tard et ne saurait être comparé à l'un quelconque des traités anglo-saxons d'analyse spectrophotométrique par absorption.

J. GILLIS (Gand)

Chimie Générale **par PAUL PASCAL. Tome III : *L'Individu Physico-Chimique*. Masson et Cie Editeurs, Paris, 1951. Un volume de 472 pages, avec 171 figures. 1850 fr. français.**

Ce troisième volume du traité de Chimie Générale du professeur PASCAL complète de façon heureuse les tomes I et II consacrés respectivement à l'atomistique et aux problèmes fondamentaux de structure et d'autre part à la cinétique, la thermodynamique et aux équilibres chimiques.

Ce beau cours, professé à la Sorbonne, étudie cette fois les divers types d'individus physico-chimiques : atomes, radicaux libres, ions et molécules dans toute la gamme de leur grandeur, de leur stabilité et de leurs états physiques. Les interactions de ces individus avec les modifications de propriétés qui en résultent pour leurs mé-

langes : associations et interréactions essentielles, y sont décrites avec clarté. Les individus de la chimie nucléaire étant écartés de ce volume, celui-ci constitue une compulsion raisonnée des méthodes d'investigation ayant conduit à la connaissance de la matière, telle que le chimiste a coutume de se la représenter.

On y trouve entr'autres d'excellents chapitres sur la théorie cinétique des gaz, les propriétés des surfaces limitantes, les interactions moléculaires dans les phases binaires, les radicaux libres, les solutions macromoléculaires, l'état solide sous tous ses aspects : molécules simples, ions simples, macromolécules, composés intermétalliques, composés non stoechiométriques. Viennent ensuite les ions en solution, les interactions des ions et du solvant, les interactions ioniques, l'ionisation dans ses milieux minéraux non aqueux, l'ionisation dans les solvants organiques, pour finir par l'étude des complexes.

Le chimiste trouve ici l'exposé fondamental des méthodes ayant conduit à ses conceptions d'individu physico-chimique et dispose ainsi d'un livre qui lui donne non seulement des faits et des théories, mais qui montre à la fois les limites de ses possibilités d'investigation.

L'étudiant dispose ainsi d'un manuel constituant un guide sûr et un exposé mûri de tout ce qui a servi à créer et à préciser les aspects les plus variés de l'individu physico-chimique.

Le quatrième et dernier tome sera consacré à la théorie des ions et à l'étude des systèmes dispersés.

J. GILLIS (Gand)

Dosages Colorimétriques par G. CHARLOT ET R. GAUGUIN. Principes et méthodes. Masson et Cie, Paris, 1952, 244 pages, 42 figures. Prix : 1500 francs français.

Le mot „colorimétrique" doit être compris ici dans le sens le plus large, englobant la partie du spectre s'étendant de l'ultraviolet (2000 Ångströms) au début de l'infrarouge (10000 Ångströms). Il s'agit en réalité de la spectrochimie par absorption, dominée par la loi de BOUGUER-LAMBERT-BEER, applicable de préférence en lumière monochromatique.

Principes et méthodes sont exposés avec clarté ainsi que les applications dans le domaine des composés minéraux.

Ce livre vient en son temps combler une lacune dans les publications de langue française. C'est un travail original qui complète heureusement les autres publications des mêmes auteurs en matière de chimie analytique et qui fait honneur à leur école.

Nous en conseillons vivement la lecture aux analystes de langue française et même aux autres pour apprendre à connaître les réalisations françaises en matière d'appareils colorimétriques : le spectrophotomètre Jobin et Yvon, permettant la colorimétrie précise (± 0.2%) et la colorimétrie différentielle par variation de la hauteur de la fente, une caractéristique le rendant même supérieur au Beckman; d'autre part le spectrophotomètre Jean-Constant rivalisant parfaitement avec le Spekker.

La table des matières décrit la loi de BEER et l'additivité des densités optiques ; le principe des méthodes utilisées et les appareils ; la précision des dosages colorimétriques à l'aide des divers appareils ; la réalisation d'un dosage colorimétrique ; la séparation de traces par précipitation, par extraction, par chromatographie, par distillation et dégagement gazeux et par électrolyse ; enfin des méthodes variées telles que la fluorimétrie, la turbidimétrie et la néphélométrie.

Vient ensuite la deuxième partie, qui comporte 140 pages réservées aux dosages des divers éléments du système périodique, classés par ordre alphabétique. La bibliographie sélectionnée est donnée pour chaque élément et de nombreuses méthodes ont fait l'objet de travaux au laboratoire des auteurs.

Tout compte fait, un livre bien présenté, de nature à intéresser le chimiste et à rendre des services marqués au praticien.

J. GILLIS (Gand)

Bibliography of Standard Tentative and Recommended or Recognised Methods of Analysis. Compiled under the authority of the Analytical Methods Committee of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists — E. B. HUGHES (Chairman); D. C. GARRATT (Hon. Secretary) — by the Standard Methods Sub-Committee — G. TAYLOR (Chairman); N. L. ALLPORT; R. C. CHIRNSIDE; D. C. GARRATT; J. R. NICHOLLS; D. W. KENT-JONES (Hon. Secretary). Published for the Society by W. Heffer Sons Ltd, Cambridge, England. 1951. 225 pages + VII. Price: 25 s net. 17×24.5 cm.

36 contributors have made a compilation and tabulated the bibliography of analytical procedures, keeping the method of presentation as uniform as possible.

34 subjects are dealt with, the names of the contributors being placed in the list of contents. Other subjects are indicated on which information is lacking.

It is important to note that only British and American authorities have been used in the tabulated bibliography of analytical procedures. French or German literature is completely missing; only publications in English are mentioned.

In general, three types of analytical methods have been recorded. The methods marked *s* are regarded as more or less standard, while those marked *t* are tentative. Under *r* comes a collection of recommended or recognised methods in which confidence can be placed.

"It is hoped that this publication will emphasise the need for analytical investigation in many directions. It should show where there is urgent need for standard methods and may lead to some of the "gaps" being filled."

General physico-chemical methods, although of growing importance in analytical chemistry, are lacking. Modernisation in the procedures seems urgent and might not escape the attention of analytical chemists. In that sense there remains much to do for the Standard Methods Sub-Committee.

The sampling of the materials should be considered also in a following edition.

This compilation of the tabulated bibliography of analytical procedures is undoubtly helpful, even in the incomplete form of information so far collected. Its value for all analytical chemists lies essentially in the fact that it might indicate where further work is urgently wanted to provide reliable procedures by old and new methods.

J. GILLIS (Gand)

Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe von WILHELM BILTZ, Elfte, weitgehend umgearbeitete und erweiterte Auflage von WERNER FISCHER. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, K.-G., Leipzig, 1952; XII + 189 Seiten, 13 Abb. + 4 Mikrophotos. Geb. R.M. 10.50.

Cette nouvelle édition, considérablement remaniée, du livre bien connu de BILTZ nous amène, une fois de plus, au problème: les anciennes méthodes d'analyse qualitative ont-elles encore une raison d'être, vaudrait-il mieux les enfermer définitivement dans les musées historiques? La valeur didactique du traité de BILTZ est incontestable. Il enseigne aux jeunes étudiants à bien observer les phénomènes et il leur permet d'effectuer l'analyse avec des moyens aussi simples que possibles. On y sent toujours l'influence féconde du milieu minéralogique de CLAUSTHAL, l'école classique et la source inépuisable de l'analyse qualitative. Mais pourquoi est-il nécessaire de tenir avec une telle ténacité aux techniques anciennes et, on ne pourrait guère le nier, plus ou moins démodées. Même en conservant les principes précieux de BILTZ, il doit être possible de moderniser les manipulations. Pourtant l'auteur n'ignore pas les techniques modernes, il donne dans son introduction quatre micro-photos de précipités cristallins et deux pages et demie du texte sont consacrées à la technique microscopique et à la technique à la touche.

Dans la nouvelle édition les éléments peu communs sont traités d'une façon plus complète. C'est à notre avis un des plus grands mérites de cet ouvrage.

En résumé, sous maints rapports, c'est un livre excellent, continuant d'une

façon louable la grande et juste réputation du BILTZ mais il est dommage que l'on n'ait pas tenu compte des progrès réalisés dans la technique de l'analyse qualitative pendant ces trente dernières années.

C. J. VAN NIEUWENBURG (Delft)

Manipulations de Chimie, par CLÉMENT DUVAL, 2ème Edition, Editeurs Masson & Cie, Paris, 1951, 382 pages, 65 figures, Fr. 2500.—.

Ce livre, d'un grand intérêt pour les préparations dans les laboratoires d'enseignement, est présenté avec une très grande clarté.

Il est divisé en deux parties: l'une se rapportant aux préparations inorganiques, classées d'après les méthodes générales de préparation, et l'autre se rapportant aux préparations organiques, classées d'après les diverses fonctions à introduire dans la molécule. Cette division facilite grandement la tâche de l'étudiant encore peu initié à la synthèse des corps chimiques. Et ceci, d'autant plus que chaque manipulation est décrite avec beaucoup de soins et de détails.

Plusieurs modes opératoires pour l'obtention d'un même corps sont décrits. A la fin de chaque manipulation, des propriétés physiques sont données, permettant de vérifier la pureté du corps obtenu.

On trouve encore dans cet intéressant ouvrage, les précautions à prendre et les erreurs à éviter afin d'empêcher le plus possible les accidents qui pourraient se produire. Ce livre est un précieux auxiliaire de laboratoire.

W. J. LOU (Genève)

RÉACTIONS ACIDES-BASES DANS LES MÉLANGES EAU-SOLVANT

par

MME COLETTE BERTIN

Laboratoire du Prof. G. Charlot, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, Paris (France)

La dissociation d'un couple acide-base varie d'un solvant à l'autre sous l'influence de deux facteurs, la constante diélectrique et les propriétés chimiques du solvant. Dans un solvant amphiprotolytique, comme l'eau, il y a échange de protons entre l'acide HA^z et le solvant S:

$$HA^z + S \rightleftharpoons A^{z-1} + SH^+,$$

et échange de protons entre la base A^{z-1} et le solvant:

$$A^{z-1} + S \rightleftharpoons HA^z + S^-.$$

Si, à ce solvant, on ajoute un autre solvant S', miscible, de constante diélectrique différente, et inerte, c'est-à-dire qui ne fixe ni ne cède de protons, on obtient un mélange dans lequel seules les réactions ci-dessus sont possibles[1]. Cela revient donc à faire varier la constante diélectrique du milieu sans changer ses propriétés chimiques.

La constante d'acidité d'un couple acide-base est $K_A = \frac{|A^{z-1}||H^+|}{|HA^z|}$ dont la valeur est inaccessible. Il est nécessaire de choisir un couple de référence HA_0^z, A^{z-1} de constante K_{A_0}. On peut déterminer une constante d'acidité relative du couple acide-base HA^z, A^{z-1} par rapport au couple HA^z, A^{z-1}:

$$K_{AA_0} = \frac{|A^{z-1}|\,|HA_0^z|}{|HA^z|\,|A_0^{z-1}|}$$

Lorsque la constante diélectrique du milieu varie, la variation du logarithme de la constante apparente d'acidité, ou force relative, est donnée par la formule approchée[2]:

$$\Delta \log K_{AA_0} = -\frac{\varepsilon^2}{2kT}\left\{\frac{2z_{A_0}-1}{r_{A_0}} - \frac{2z_A-1}{r_A}\right\}\Delta\frac{1}{D} \qquad (1)$$

ε, charge électrique élémentaire, k, constante de BOLTZMANN, T, température

Bibliographie p. 125/126

absolue, z et r, valence et rayon de l'acide considéré, D, constante diélectrique du solvant. Cette formule montre que la force relative est une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique. Expérimentalement, cette loi n'est vérifiée que dans un domaine de constante diélectrique limité: $25 < D < 80$[3], $40 < D < 80$[4], ou même n'est pas vérifiée[4,5]. Or, dans le domaine de constante diélectrique compris entre 80 et 45, les courbes $\log K_{AA_s} = f(1/D)$ et $\log K_{AA_s} = g(D)$, droite dans le premier cas et branche d'hyperbole dans le second cas d'après (1), sont confondues à 0.2 unité de $\log K_{AA_s}$ près.

Le graphique $\log K_{AA_s} = g(D)$ est plus simple à utiliser; il se trouve que dans le domaine de constante diélectrique 80-40, et même au-delà, il est pratiquement représenté par une droite; c'est donc cette représentation que nous avons adoptée pour présenter nos résultats. Un tel graphique des variations de $\log K_{AA_s}$ en fonction de D, dans des mélanges eau-solvant, comporte la variation de force relative de couples acide-base chargés positivement, négativement ou non chargés. Il doit comporter essentiellement la variation des deux couples acide-base du solvant amphiprotolytique, l'eau dans le cas présent, H_3O^+/H_2O et H_2O/OH^-. Pour le couple de référence choisi, on suppose par convention, que sa constante d'acidité ne varie pas en fonction de D. Si l'on change de couple de référence, la valeur de toutes les constantes d'acidité change; mais le rapport des constantes d'acidité de deux couples acide-base reste le même puisqu'il est indépendant du choix de l'origine. Nous avons choisi comme couple de référence le système déjà utilisé comme référence en solution aqueuse, le système H_3O^+/H_2O, et cherché à déterminer la constante

$$K_{AA_s} = \frac{|A^{z-1}||H_3O^+|}{|HA^z||H_2O|}$$

pour différentes valeurs de la constante diélectrique, en mélangeant à de l'eau un solvant supposé inerte en proportions variées. Ces déterminations ont été faites par deux méthodes: potentiométrie et conductimétrie.

Nous avons rassemblé quelques-uns des nombreux résultats fournis par la littérature pour des mélanges eau-acétone, eau-éthanol, eau-méthanol et eau-dioxane. Cet ensemble de résultats est présenté sous forme d'un graphique des variations de $\log K_{AA_s}$ en fonction de D pour des acides de types variés; ce graphique est destiné à une utilisation pratique plutôt qu'à une étude théorique; en effet, la connaissance des variations des constantes de dissociation des acides permet de rendre possibles ou d'améliorer des dosages par addition d'un solvant à de l'eau[1].

Remarque; — On ne peut considérer que le terme $|H_2O|$ reste constant lorsque le pourcentage de solvant dans le mélange varie; il en a été tenu compte dans les valeurs de constantes données ici. On peut ainsi comparer des mélanges eau-solvant de même constante diélectrique et contenant des pourcentages de solvant différents, comme par exemple les mélanges eau-méthanol, eau-acétone, eau-dioxane.

Bibliographie p. 125/126

POTENTIOMÉTRIE

On détermine à l'aide d'un potentio-pH-mètre Philips la différence de potentiel aux bornes de la chaîne suivante:

Hg, Hg_2Cl_2, KCl saturé dans l'eau	Pont KCl saturé dans gélose	Solution eau-solvant	Electrode de verre

En solution aqueuse, la différence de potentiel aux bornes des deux électrodes est de la forme[6]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \log_e |H_3O^+|$$

E_0 est une constante qui dépend de l'électrode de verre. L'origine des potentiels choisie correspond à une activité de H_3O^+ unité: d'où $E_0 = 0$.

Si cette relation reste valable lorsque l'électrode de verre est plongée dans une solution eau-solvant et si la valeur de E_0 ne change pas, on pourra de cette façon déterminer le pH d'une telle solution. Nous avons donc cherché à contrôler la validité de cette méthode en déterminant le pH de solutions eau-solvant d'un acide fort de concentration connue.

En effet, pour une solution d'acide fort HA de concentration initiale C_0, on a:

$$C_{A^-} = C_{H_3O^+} = C_0 \qquad (2)$$

La différence de potentiel aux bornes des deux électrodes est:

$$E = 0.058 \log C_0 + 0.058 \log \gamma_{H_3O^+} \qquad (3)$$

Si l'acide reste fort lorsque la constante diélectrique du milieu change par addition d'un solvant inerte à l'eau, la relation (2) reste toujours valable et si l'électrode de verre continue à mesurer l'activité de H_3O^+, on a dans un mélange eau-solvant:

$$E' = 0.058 \log C_0 + 0.058 \log \gamma_{H_3O^+} \qquad (4)$$

E et E' ne diffèrent que par les termes relatifs aux coefficients d'activité. On peut évaluer $\log \gamma_{H_3O^+}$ par calcul à partir de la formule[7].

$$\log \gamma_z = \frac{-A z^2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$$

Bibliographie p. 125/126

z, valence de l'ion, I force ionique, a rayon moyen de l'ion = 2 angstroms

$$A = \frac{1.8 \cdot 10^8}{(DT)^{3/2}} \quad \text{et} \quad B = \frac{50 \cdot 10^8}{(DT)^{1/2}}$$

Remarque. Le rayon moyen utilisé est probablement faux dans la plupart des cas mais il n'intervient que dans un terme correctif.

Mélanges eau-acétone

L'acide présumé fort quel que soit le solvant est $HClO_4$. Le potentiel de solutions eau-acétone de cet acide aux trois concentrations $C_0 = 10^{-1}$, 10^{-2} et 10^{-3}

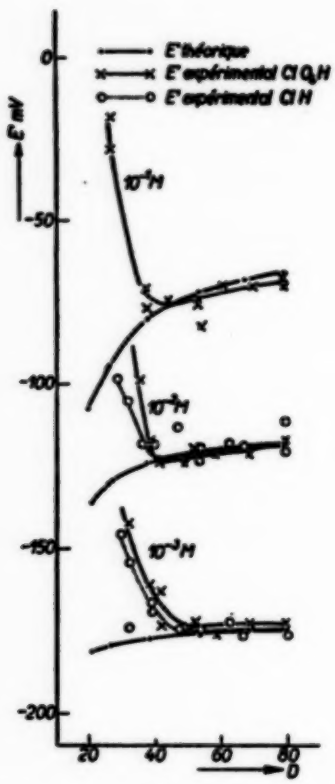


Fig. 1

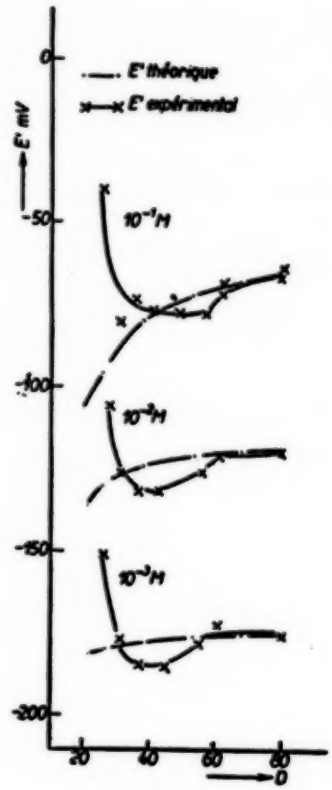


Fig. 2

M a été déterminé. Sur la Fig. 1, sont portées, d'une part, la valeur du potentiel E' calculée pour de telles concentrations d'acide à partir de la relation (4) et, d'autre part, les valeurs déterminées expérimentalement pour les mêmes concentrations (Tableau I).

Bibliographie p. 125/126

TABLEAU I

% acétone volume	D	E mV $C_0 = 10^{-1}M$	E mV $C_0 = 10^{-2}M$	E mV $C_0 = 10^{-3}M$
0	80	—67 à —70	—117	—172
19	70.5	—70 —69		
21	69.5		—121	—172
36	61.5	—70 —69		
40	59.5		—121	—175
48	55	—82		
50.5	53.5	—74 —76		
53	52		—119	—172
56	50		—123	—173
63	45	—74		
69	41		—123	
70	40.5			—173 à —163
73	38.5		—117	
74	38			—161
75	38	—71 —77		
82	36		— 98	
83.5	32			—142
90	27.5	—18 —28		
99	21.5		+ 65	
100	21			+104

TABLEAU II

% éthanol en volume	D	E mV $C_0 = 10^{-1}M$	E mV $C_0 = 10^{-2}M$	E mV $C_0 = 10^{-3}M$
0	80	—67 à —65	—120	—175
34.5	62.5	—69 —72		
38	60.5		—121	—172
43	57.5	—78		
47.5	55.5		—126	
48	55			—178
57.5	49	—78		
63	42.5		—132	
64	44.5			—185
69	41	—77		
76	37		—132	
77	36.5			—184
78.5	35.5	—74		
86.5	31.5	—80	—126	
87.5	31			—177
95	27.5		—106	
96	26	—40		—151

Bibliographie p. 125/126

On voit que l'électrode de verre continue à fonctionner dans des mélanges eau-acétone à teneur en acétone inférieure à 70 % en volume environ, puisque dans ce domaine, les courbes expérimentales et théoriques sont confondues; E_0 reste constant. Quand le pourcentage d'acétone devient supérieur à 70 % (constante diélectrique inférieure à 40), le potentiel obtenu varie en fonction du temps et n'est pas reproductible. Nous n'avons donc effectué de déterminations de pH que dans des mélanges eau-acétone de constante diélectrique supérieure à 40.

Mélanges eau-éthanol

Nous avons déterminé par la même méthode l'activité des ions H_3O^+ dans des solutions d'acide perchlorique pour différents pourcentages du mélange eau-éthanol. Les courbes expérimentales sont reportées sur la Fig. 2 (Tableau II). On devrait obtenir les mêmes courbes que pour les mélanges eau-acétone, puisque D varie de la même façon en fonction du pourcentage de solvant dans le mélange.

Or, on constate que le potentiel diminue dans les solutions alcooliques pour $D < 65$ environ, de la même façon aux trois concentrations d'acide. Cela peut s'expliquer par le fait que $HClO_4$ forme à la fois des ions H_3O^+ et $C_2H_5OH_2^+$ lorsque le pourcentage d'éthanol est suffisant dans le mélange.

Pour un mélange donné eau-éthanol, on peut écrire:

$$\frac{|H^+||H_2O|}{|H_3O^+|} \times \frac{|HS^+|}{|H^+||S|} = \frac{K_1}{K_2} \text{ ou } \frac{|HS^+|}{|H_3O^+|} = \frac{K_1'}{K_2'}$$

où S désigne C_2H_5OH et HS^+, $C_2H_5OH_2^+$.

On a, d'autre part:

$C_{HS^+} + C_{H_3O^+} + C_{H^+}$ (négligeable) $= C_{HClO_4 \text{ total}} = C_0$. Après calcul, on obtient:

$$|H_3O^+| = \frac{K_2'}{K_1' + K_2'} C_0$$

$$\text{ou: } \log|H_3O^+| = \log C_0 + \log \frac{K_2'}{K_1' + K_2'}$$

$\frac{K_2'}{K_1' + K_2'}$ est une constante pour un mélange eau-éthanol donné.

Si on compare deux mélanges possédant le même pourcentage d'éthanol, donc la même constante, mais des concentrations d'acide différentes, on aura:

$$\log|H_3O^+|_1 - \log|H_3O^+|_2 = \log C_1 - \log C_2$$

Les courbes $E' = g(D)$ pour différentes concentrations d'acide possèdent un écart constant entre elles, comme les courbes expérimentales. C'est donc probablement

l'apparition d'ions $C_2H_5OH_2^+$ qui diminue l'activité des ions H_3O^+ dans la solution. Nous n'avons donc pas utilisé l'éthanol comme solvant en mélange avec de l'eau, étant donné qu'il n'est pas inerte, mais l'acétone[8].

Détermination de la force relative d'un acide faible

On détermine le pH d'une solution tampon du couple acide-base considéré. En première approximation, on a:

$$C_{A^{z-1}} = C_{HA^z} = 1/2\, C_0$$

$$K_{AA_0} = \frac{|A^{z-1}||H_3O^+|}{|HA^z||H_2O|}$$

$$\log K_{AA_0} = \log |H_3O^+| + \log \frac{\gamma_{z-1}}{\gamma_z} - \log C_{H_2O}$$

On voit que la détermination de $|H_3O^+|$ par potentiométrie permet de calculer K_{AA_0} facilement dans ces conditions.

Lorsque l'activité de H_3O^+ dans la solution tampon devient trop grande pour que l'on puisse appliquer cette formule de première approximation, on calcule K_{AA_0} par la formule générale:

$$\log K_{AA_0} = \log |H_3O^+| + \log \frac{1/2\, C_0 + C_{H_3O^+}}{1/2\, C_0 - C_{H_3O^+}} + \log \frac{\gamma_{z-1}}{\gamma_z} - \log C_{H_2O}$$

Calcul d'erreur

$$\Delta \log K_{AA_0} \sim \Delta \lg |H_3O^+| = \frac{\Delta E'}{0.058}$$

Pour de faibles pourcentages d'acétone dans l'eau: $\Delta E' = 2$ mV
Pour des pourcentages de l'ordre de 70 % : $\Delta E' = 10$ mV
L'erreur sur log K_{AA_0} varie de 0.1 à 0.3. Dans ce calcul, on omet d'exprimer différentes erreurs possibles: le calcul des coefficients d'activité est une approximation; il est possible que l'erreur introduite ne soit pas négligeable lorsque le pourcentage d'acétone devient élevé. Il n'a pas été tenu compte des potentiels de jonction, les valeurs de constantes obtenues à partir de solutions de concentration C_0 variant de 10^{-1} M à 10^{-3} M étant identiques.

CONDUCTIMÉTRIE

Nous avons utilisé les méthodes habituelles de détermination de constantes de dissociation par conductimétrie[9]: qui permettent d'obtenir soit la constante d'acidité soit la constante de basicité d'un couple acide-base. Pour relier la con-

stante de basicité à la constante d'acidité, il est nécessaire de connaître le produit ionique de l'eau dans le mélange eau-solvant considéré.

Dans le mélange eau-solvant où les mobilités équivalentes des ions OH^- et A^- ou des ions H_3O^+ et AH^+ sont égales, ce qui se produit dans les mélanges eau-acétone à pourcentage élevé d'acétone, on ne pourra pas obtenir par conductimétrie la constante de dissociation des acides $HA°$ non chargés de pK supérieur à 7, ou des acides HA^+ chargés positivement de pK inférieur à 7, respectivement, en solution aqueuse.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. *Acides faibles*

La variation de log K_{AA_s} en fonction de la constante diélectrique a été déterminée pour:
des acides non chargés: acide acétique (potentiométrie et conductimétrie) — acide monochloracétique (potentiométrie), — acide borique (potentiométrie).

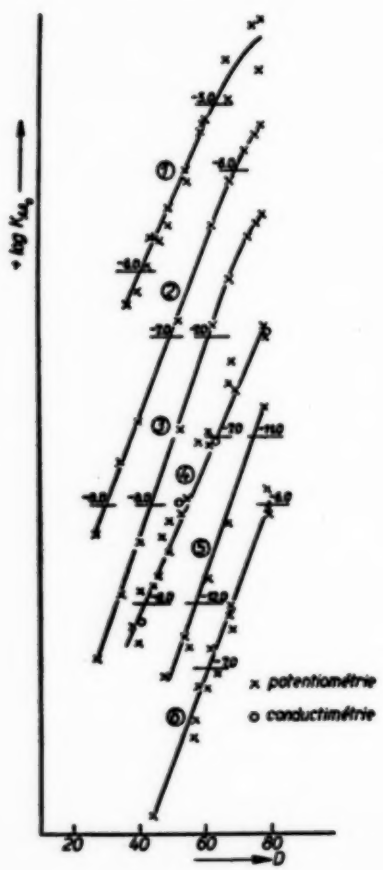


Fig. 3a

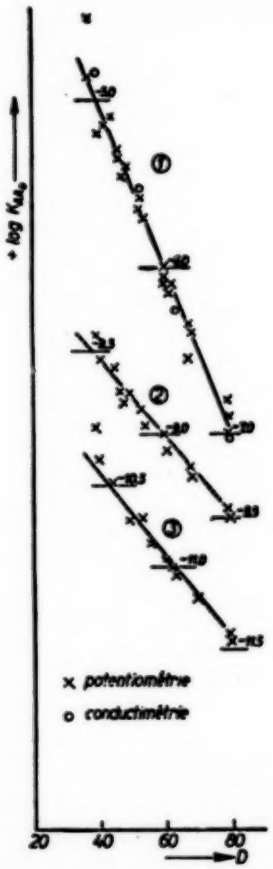


Fig. 3b

Bibliographie p. 125/126

un acide chargé négativement: l'ion bioxalique (potentiométrie);
des acides chargés positivement: l'ion pyridinium (potentiométrie et conductimétrie), l'ion triéthanolammonium (potentiométrie) et l'ion ammonium (potentiométrie).

Les résultats obtenus par les deux méthodes se recoupent bien (Tableaux III à IX, Fig. 3).

TABLEAU III

Acide acétique

$C_0 = 10^{-1}M$		$C_0 = 10^{-2}M$		$C_0 = 10^{-3}M$	
D	-log K_{AA_0}	D	-log K_{AA_0}	D	-log K_{AA_0}
80	6.35	80	6.4	80	6.35
71	6.7	69.5	6.7	69.5	6.55
63	7.05	63	6.95	59.5	7.05
56	7.35	55	7.35	54	7.45
49.5	7.7	54.5	7.35	50	7.5
47	7.85	48	7.6	41	7.9
40	8.25	45	7.9	38.5	7.95
		38.5	8.15		

TABLEAU IV

Acide monochloracétique				Acide borique	
$C_0 = 8.15 \cdot 10^{-2}M$		$C_0 = 8.15 \cdot 10^{-3}M$		$C_0 = 10^{-3}M$	
D	-log K_{AA_0}	D	-log K_{AA_0}	D	-log K_{AA_0}
80	4.5	80	4.8	80	10.8
77	4.5	70	4.9	68.5	11.5
69.5	4.7	63	5.1	62	11.85
62.5	5.1	57	5.45	56	12.25
61.5	5.2	51.5	5.6	54	12.2
56.5	5.4	48	5.8	48	12.4[c]
51	5.6	45	5.8		
47	5.8	38	6.2		
44.5	5.9				
41	6.1				

TABLEAU V

Ion pyridinium

$C_0 = 10^{-1}M$		$C_0 = 10^{-2}M$		$C_0 = 10^{-3}M$
D	-log K_{AA_0}	D	-log K_{AA_0}	-log K_{AA_0}
80	6.8	80	6.9	7.0
69	6.4	68.5	6.35	6.55
63.5	6.1	63	6.1	6.15
61.5	6.05	61	6.0	6.1
55.5	5.7	54	5.65	5.6
50	5.4	48	5.35	5.3
49	5.45	46	5.16	5.1
42	5.0	39.5	4.85	4.5

Bibliographie p. 125/126

TABLEAU VI

Ion triéthanolammonium			
$C_0 = 10^{-1}M$		$C_0 = 10^{-2}M$	
D	-log K_{AA_0}	D	-log K_{AA_0}
80	9.5	80	9.45
69	9.25	68.5	9.2
61.5	9.1	60.5	9.0
55	8.95	54	8.85
50	8.75	48	8.75
49	8.8	46.5	8.6
42	8.55	41	8.4

TABLEAU VII

Ion ammonium			
$C_0 = 10^{-1}M$		$C_0 = 10^{-2}M$	
D	-log K_{AA_0}	D	-log K_{AA_0}
80	11.45	80	11.4
70	11.2	61	10.95
64.5	11.05	54	10.7
63	11.0	40	10.15
56.5	10.85		
40	10.7		
44.5	10.5		
41	10.35		

TABLEAU VIII

Ion $C_2O_4H^-$				
$C_0 = 10^{-1}M$		$C_0 = 10^{-2}M$		$C_0 = 10^{-3}M$
D	-log K_{AA_0}	D	-log K_{AA_0}	-log K_{AA_0}
80	6.05	80	5.9	6.05
68	6.75	67.5	6.6	6.7
63.5	7.0	61.5	6.9	7.1
57	7.3	57.5	7.1	7.4
		44	7.9	

Bibliographie p. 125/126

TABLEAU IX

CONDUCTIMÉTRIE

Acide	D	-log K_{AA_s}
Acide acétique	80	6.56
	64.5	7.01
	53	7.38
	41	8.1
Ion pyridinium	80	7.02
	64.5	6.26
	53	5.52
	41	4.8

La correspondance entre constante diélectrique et pourcentage de solvant dans le mélange eau-solvant est donnée par différents auteurs [10 à 15] et n'est pas toujours la même. Nous avons utilisé les valeurs de GRAFFUNDER ET HEYMANN[10] pour les mélanges eau-acétone et eau-éthanol et ceux de AKERLÖF[11 et 12] pour les mélanges eau-méthanol et eau-dioxane.

On voit que les acides non chargés, HA° deviennent plus faibles par rapport à l'acide H_3O^+ lorsque D diminue. La variation de log K_{AA_s} en fonction de D est sensiblement linéaire. Dans le Tableau X, nous avons calculé, pour chaque acide, la pente de la droite $\log K_{AA_s} = g(D)$ dans le domaine de constante diélectrique où l'on peut assimiler la courbe expérimentale à une droite: elle varie de $4.3 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$.

Les acides chargés positivement HA^+ deviennent plus forts par rapport au couple H_3O^+/H_2O. Ce dernier système ne peut donc être assimilé à un acide chargé positivement ordinaire, puisqu'il ne suit pas la même loi de variation que les autres. Parmi ceux-ci, la variation de $\log K_{AA_s}$ en fonction de D n'est pas toujours de même importance; la pente $\triangle \log K_{AA_s}/\triangle D$ varie de $-2.5 \cdot 10^{-2}$ à $-5 \cdot 10^{-2}$ pour les acides considérés (Tableau X).

TABLEAU X

Acide	Courbe	Figure	Pente	Domaine de D
acétique	4	3a	$+4.3 \cdot 10^{-2}$	80 à 38
monochloracétique	1		$+4.3 \cdot 10^{-2}$	80 à 38
borique	5		$+5.05 \cdot 10^{-2}$	80 à 50
benzoïque[18]	2		$+4.7 \cdot 10^{-2}$	80 à 27
p-hydroxy-benzoïque[23]	3		$+4.9 \cdot 10^{-2}$	80 à 27
pyridinium	1	3b	$-5 \cdot 10^{-2}$	80 à 40
triéthanol-ammonium	2		$-2.7 \cdot 10^{-2}$	80 à 40
ammonium	3		$-2.5 \cdot 10^{-2}$	80 à 40
$HC_2O_4^-$	6	3a	$+5.5 \cdot 10^{-2}$	80 à 55

Bibliographie p. 125/126

L'acide chargé négativement $C_2O_4H^-$ devient plus faible par rapport à l'acide H_3O^+. Il s'affaiblit, lorsque D diminue, un peu plus rapidement que les acides non chargés.

Tous les acides chargés positivement étudiés jusqu'ici sont du type $R\text{-}NH^+$; leur force relative augmente lorsque D diminue. Nous avons cherché si un acide minéral chargé positivement obéirait également à cette loi. Le choix se trouvait limité, presque tous les cations métalliques étant soit des acides extrêmement faibles, comme les alcalins, ce qui ne permettait pas l'emploi de l'électrode de verre, soit des acides assez forts mais donnant par neutralisation un hydroxyde peu soluble. Nous avons choisi l'ion Be^{+2}.

2. Cation acide Be^{+2}

Par addition d'hydroxyde de sodium à une solution acide de glucinium divalent, on neutralise d'abord l'acidité libre, puis les deux acidités du cation selon des réactions de la forme:

$$Be^{+2} \rightleftharpoons BeOH^+ + H^+$$
$$BeOH^+ \rightleftharpoons Be(OH)_2 + H^+$$

Par détermination du pH de la solution du premier tampon, on pourrait espérer déterminer la constante:

$$K_{AA_2} = \frac{|BeOH^+|\,|H_3O^+|}{|Be^{+2}|\,|H_2O|}$$

En réalité, en solution aqueuse, on constate que le pH d'une telle solution varie avec la dilution: le pH d'une solution tampon de concentration $C_{Be\ total} = 9.4 \cdot 10^{-3}\ M$ est 4.50 et le pH de cette solution diluée dix fois est 5.25. Une telle variation ainsi que la forme de la courbe de neutralisation en solution aqueuse ne peuvent s'expliquer probablement que par l'existence de réactions de polymérisation de la forme: $2\ BeOH^+ \rightleftharpoons Be_2OH_2^{+2}$ [17].

Etant donné la complexité du phénomène et faute de pouvoir déterminer simplement la constante K_{AA_2}, nous nous sommes contentés de tracer une courbe de neutralisation de Be^{+2} par l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse puis en solution eau-acétone à 50 % en volume. (Tableau XI).

$$C_{Be^{+2}\ total} = 4.7 \cdot 10^{-2}\ M$$

Durant la neutralisation de la première acidité la solution reste limpide. On voit que la force relative de l'acide Be^{+2} a augmenté puisque le premier palier se situe à un pH moins élevé dans la solution eau-acétone qu'en solution aqueuse (Fig. 4). Le deuxième palier se situe également à un pH moins élevé, ce qui peut s'expliquer par deux raisons, soit parce que la forme acide chargée positivement, du type $BeOH^+$, est devenue plus forte, soit parce que l'hydroxyde $Be(OH)_2$ est devenue moins soluble.

Cette expérience montre qualitativement que la force relative de Be^{+2}, aq. a augmenté lorsque D diminue.

Bibliographie p. 125/126

TABLEAU XI

ml NaOH $1.01 \cdot 10^{-1} N$	pH solution aqueuse	pH solution à 50 % d'acétone
0	3.45	3.0
0.6	3.54	3.12
1	3.65	3.13
2	3.90	3.25
4	4.02	3.45
6	4.25	3.75
8	4.65	4.40
9	5.05	4.65
9.5	5.30	4.88
10	5.48	5.10
11	5.60	5.25
12	5.81	5.33
14	5.95	5.48
16	6.06	5.64
18	6.22	5.80
19	6.81	7.10
19.5	8.25	8.20
20	9.01	8.70
20.5	9.45	9.20

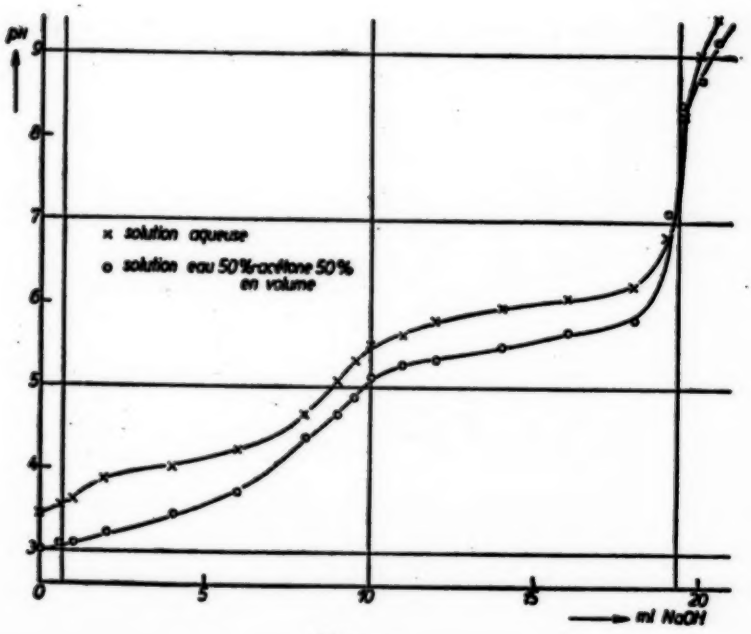


Fig. 4

Bibliographie p. 125/126

3. Couple H_2O/OH^-

Pour ce couple, on a: $K_A = \frac{|OH^-|\,|H^+|}{|H_2O|}$ et $K_{AA_s} = \frac{|OH^-|\,|H_3O^+|}{|H_2O|^2} = \frac{K_0}{|H_2O|^2}$

K_0 est le produit ionique du solvant qu'il s'agit de déterminer. Dans ce but, nous avons déterminé le pH d'une solution de base faible; ce pH se trouve en effet lié à la constante d'acidité relative du couple acide-base considéré et au produit ionique du solvant, comme le montre le calcul suivant:

Nous pouvons écrire:

$$\frac{|HA|\,|H_2O|}{|A^-|\,|H_3O^+|} = \frac{1}{K_{AA_s}}, \text{ ou en introduisant le produit ionique } K_0 \text{ du solvant:}$$

$$\frac{|HA|\,|OH^-|}{|A^-|} = \frac{K_0}{K_{AA_s}\,|H_2O|}$$

Pour une solution de base A^-, de concentration initiale C_0, nous avons en première approximation:

$$C_{HA} = C_{OH^-} \text{ et } C_0 = C_{A^-}$$

D'où:

$$\frac{(C_{OH^-})^2}{C_0} = \frac{K_0}{|H_2O|\,K_{AA_s}}$$

et

$$K_0 = \frac{C_0|H_3O^+|^2\gamma_1^2}{K_{AA_s}|H_2O|}$$

$$\log K_0 = 2\log|H_3O^+| + 2\log\gamma_1 + \log C_0 - \log K_{AA_s} - \log|H_2O|$$

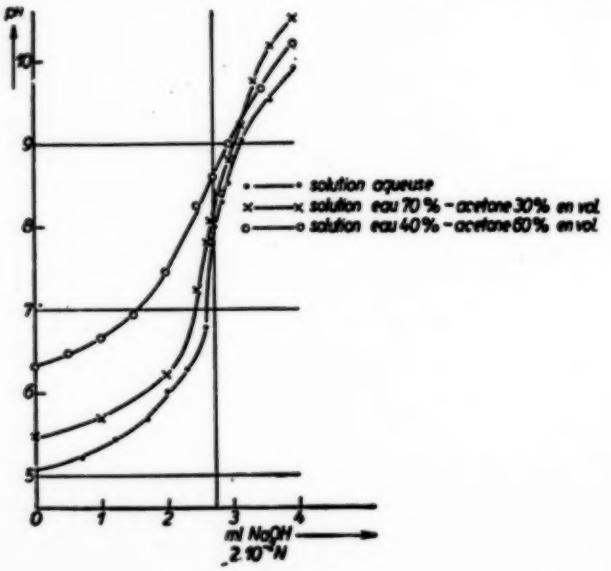


Fig. 5

Bibliographie p. 125/126

Pour déterminer avec le moins d'erreur possible le pH de la solution de la base utilisée, l'ion monochloracétique, nous avons suivi par potentiométrie la fin de neutralisation d'une solution d'acide monochloracétique de concentration $C_0 = 8.15 \cdot 10^{-2}\ M$, pour différents mélanges acétone-eau, 0 %, 30 % et 60 % (Fig. 5). La constante K_{AA_0} de l'acide monochloracétique a été déterminée d'autre part (Fig. 3a, Tableau IV).

On voit, d'après le Tableau XII, que le produit ionique varie peu pour de tels mélanges eau-acétone, ce qui est en accord avec la valeur donnée par LUND[18], $\log K_0 = -15$ pour un mélange eau-acétone à 50 %.

Le produit ionique varie peu également dans les mélanges eau-éthanol, d'après les résultats de YABOFF et de ses collaborateurs[19] (Tableau XII).

TABLEAU XII

	% acétone 1 % éthanol 2	D	-log K_{AA_0}	pH de la base	-log K_0
1	0	80	4.65	7.8 à 8.0	14 à 14.4
	30	65	5.05	8.15 à 8.4	14.25 à 14.75
	60	47	5.8	8.5 à 8.9	13.95 à 14.75
2	0	80			14
	25	68			14.3
	50	54			14.8 (ref. 19)

TABLEAU XIII

D	E mV $C_0 = 10^{-2}M$	E mV $C_0 = 10^{-3}M$
80	—110 à —120	—176
67	—119	—176
63	—118 à —120	—172
54	—119 à —122	—172 à —175
47	—113	—174
39.5	—118	—166 à —169
36.5	—118	
32	—105	—154
29.5	— 98	—146
21	— 43	—112

4. Acide chlorhydrique

Comme les acides non chargés deviennent plus faibles lorsque la constante diélectrique du milieu diminue, on peut penser que l'acide chlorhydrique, fort dans l'eau, peut devenir faible dans un solvant de constante diélectrique plus petite.

Bibliographie p. 125/126

Potentiométrie

Si HCl est fort, le potentiel d'une solution de concentration donnée ne doit pas changer lorsque D diminue (cf. p. 107). Les courbes $E' = g(D)$ se superposent en effet avec celles obtenues avec l'acide perchlorique, aux mêmes concentrations 10^{-2} et 10^{-3} M (Fig. 1 et Tableau XIII). HCl est donc un acide fort dans un solvant de constante diélectrique supérieure à 40, valeur au-dessous de laquelle l'électrode ne donne pas de résultats valables.

Conductimétrie

Nous avons cherché à déterminer si HCl est encore un acide fort dans un mélange eau-acétone à 90 % ($D = 27.5$). Nous avons calculé le degré de dissociation ε d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ M:

$$\varepsilon = \frac{\chi_{HCl}}{\chi_{NaCl} + \chi_{HClO_4} - \chi_{NaClO_4}}$$

χ_{AB} étant la conductivité d'une solution du produit AB de concentration C_0.

On obtient: $$\varepsilon = \frac{2.14 \cdot 10^{-3}}{1.86 \cdot 10^{-3} + 5.92 \cdot 10^{-3} - 5.69 \cdot 10^{-3}} = 1$$

Ce résultat montre que HCl est totalement dissocié dans une telle solution de $D = 27.5$, aux erreurs d'expériences près.

Remarque:

Dans cette expérience, on suppose que NaCl, $HClO_4$ et $NaClO_4$ sont totalement dissociés. Ceci est une hypothèse plausible puisque, aux erreurs d'expérience près, on vérifie que:

$$l_{H_3O^+} - l_{Na} \sim \chi_{HClO_4} - \chi_{NaClO_4} \sim \chi_{HCl} - \chi_{NaCl}$$

TABLEAU XIV

Solvant	D	Ref.	Résultat
Eau	80	20	HCl acide fort
Eau-dioxane à 20 %	63	21	,,
Eau-acétone	80 à 40	p. 119	,,
Eau-dioxane à 45 %	40	21	,,
Eau-acétone à 90 %	27.5	p. 120	,,
Eau-éthanol à 98 %	24	22	,,
Eau-éthanol 98 à 100 %	20 à 24	22	,, faible*
Acétone	21	20	,, fort
Ethanol	20	20	,, fort*
Eau-dioxane à 70 %	18	21	,, faible $pK_A = 3.3$
Eau-dioxane à 82 %	10	21	acide faible $pK_A = 3.7$
Dioxane	2	20	acide faible

Bibliographie p. 125/126

Ces résultats sont en accord avec deux fournis par la littérature et groupés dans le Tableau XIV.

On voit que HCl est un acide fort pour $D > 20$ environ. Les deux résultats marqués d'un astérisque semblent en contradiction: il suffit que l'éthanol utilisé[20] ne soit pas complètement anhydre pour expliquer cette différence.

5. *Conclusion*

Nous avons rassemblé les valeurs de $\log K_{AA_s}$ en fonction de la constante diélectrique pour des acides variés et différents mélanges eau-solvant; ces valeurs ont été tirées des mémoires indiqués à côté des graphiques par leurs références.

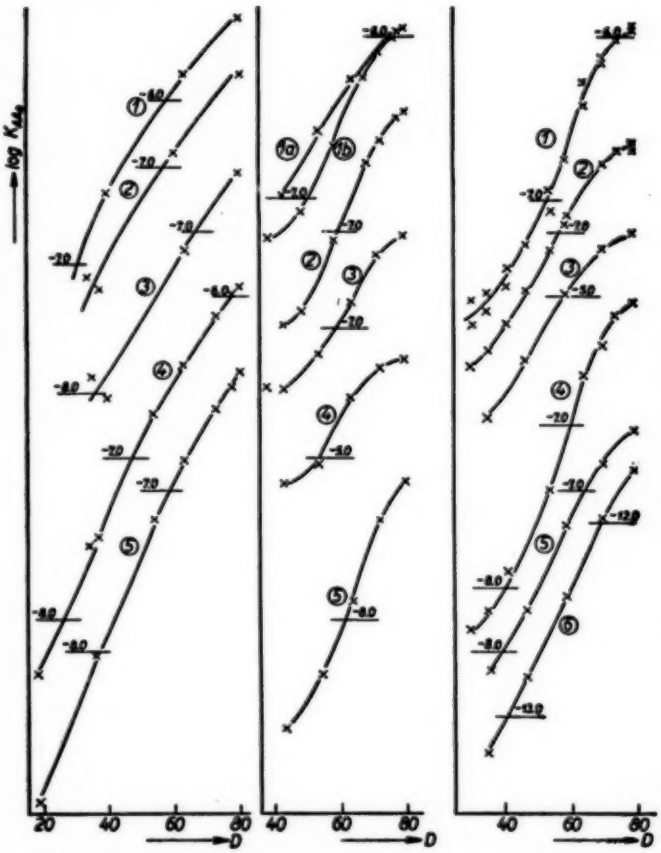


Fig. 6a Fig. 6b Fig. 6c

Fig. 6a
1 — acide formique[26]
2 — ,, acétique[25, 27]
3 — ,, propionique[26, 27]
4 — ,, benzoïque[23, 27]
5 — ,, *p*-hydroxybenzoïque[23, 27]

Fig. 6b
1 — acide benzoïque[16, 23]
2 — ,, *p*-hydroxybenzoïque[23]
3 — ,, acétique[16]
4 — ,, malonique[16] 1ère acidité
5 — ,, ,, 2ème ,,

Fig. 6c
1 — acide benzoïque[28, 29, 30]
2 — ,, acétique[29, 30]
3 — ,, monochloracétique[29, 31]
4 — ,, *p*-hydroxybenzoïque[23]
5 — ,, propionique[29, 30]
6 — ,, phénol[31]

Acides non chargés: Fig. 6a (mélange eau-dioxane)
HA Fig. 6b (,, eau-méthanol)
Fig. 6c (,, eau-éthanol)

Bibliographie p. 125/126

Acides chargés positivement: Fig. 7a (mélange eau-méthanol)
HA^+ Fig. 7b („ eau-éthanol)

Acides chargés négativement: Fig. 8 (mélange eau-éthanol)
HA^-
Exemple d'un amino-acide et d'un acide chargé négativement HA^{-2}.
Fig. 9 (mélange eau-éthanol).

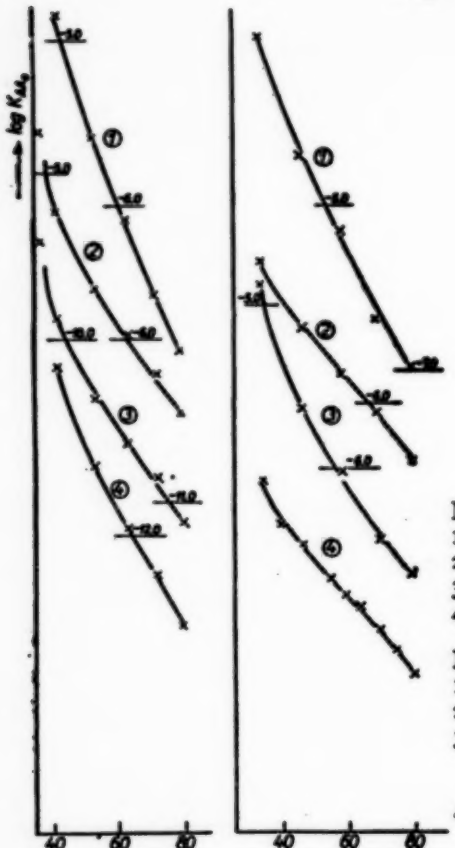


Fig. 7a

Fig. 7b

Fig. 7a
1 — Couple pyridinium/pyridine[16]
2 — „ C_6H_5-NH_3^+/aniline[16]
3 — „ ammonium-ammoniaque[16]
4 — „ méthylammonium-méthylamine[16]

Fig. 7b
1 — Couple pyridinium/pyridinium[29, 30]
2 — „ C_6H_5-NH_3^+/aniline[29, 30]
3 — „ C_6H_5-NH_2^+/N-méthylaniline[29, 30] (CH_3)
4 — „ ammonium/ammoniaque[29, 30]

Les méthodes employées pour déterminer la valeur de $\log K_{AA_s}$ sont variées: potentiométrie à l'électrode Ag,AgCl,[24 à 26], à l'électrode à quinhydrone[27], à l'électrode à hydrogène[16, 30, 31], à l'électrode de verre[23, 28]. Conductimétrie[21 et 22].

On obtient approximativement des droites à mieux de 0.3 unité de $\log K_{AA_s}$. Les courbes relatives aux acides non chargés dans les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol présentent un point d'inflexion qui ne disparaît pas dans la représentation en $\log K_{AA_s} = f(1/D)$. Celle-ci améliore la linéarité de certaines courbes mais diminue celle d'autres courbes et n'est donc nullement préférable. Pour des

Bibliographie p. 125/126

constantes diélectriques inférieures à 25, on n'obtient pas des droites, que l'on porte $\log K_{AA_s}$ en fonction de D ou en fonction de $1/D$.

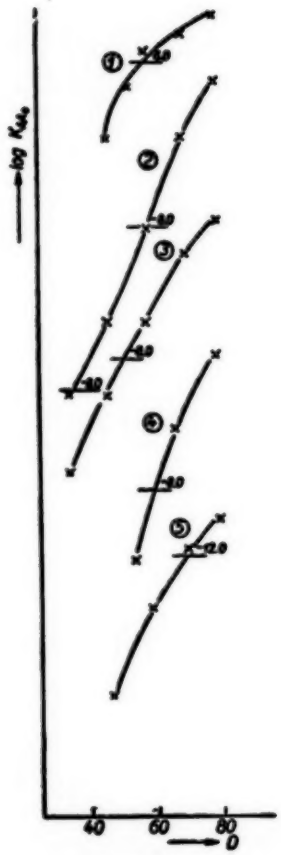


Fig. 8

1 — acide oxalique — 2ème acidité[31]
2 — ,, malonique — ,, ,, [31]
3 — ,, succinique — ,, ,, [29, 31]
4 — ,, adipique — ,, ,, [28]
5 — ,, carbonique — ,, ,, [30]

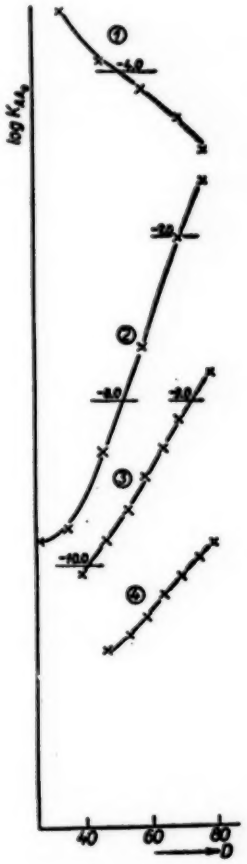


Fig. 9

— Acide *p*-aminobenzoïque[30]
1 — Couple $R\text{-}NH_3^+/R\text{-}NH_2$
2 — Couple $R'\text{-}CO_2H/R'\text{-}CO_2^-$
Acide phosphorique[30]
3 — 2ème acidité
4 — 3ème ,,

Nous voyons que pour faire varier la force d'acidité relative d'une unité, il faut faire varier la constante diélectrique de 25 à 30 unités environ, pour les acides non chargés ou chargés négativement, et de 20 à 40 unités, selon les cas, pour les acides chargés positivement.

La force relative des couples acide-base H_3O^+/H_2O et H_2O/OH^- varie peu lorsque la constante diélectrique varie, tout au moins en milieu eau-acétone ou eau-éthanol. Par conséquent la neutralisation d'un acide fort ou d'une base

Bibliographie p. 125/126

forte dans un tel mélange sera analogue à la neutralisation en solution aqueuse. Ces deux systèmes limitent les possibilités de dosage en milieu eau-solvant.

En effet, considérons la courbe de neutralisation en solution aqueuse d'un mélange d'acide fort HA_1 et d'un acide faible non chargé HA_2° par une base forte (Fig. 10). Par addition d'acétone, seule la courbe de neutralisation de l'acide faible est déplacée d'une façon notable; la variation du pH au point équivalent E_1 est plus importante tandis que la variation de pH au point équivalent E_2 diminue.

Pour un mélange d'un acide fort HA_1 et d'un acide faible chargé positivement, HA_2^+, les courbes de neutralisation en solution aqueuse et dans un mélange eau-acétone se présentent comme l'indique la Fig. 10; la variation du pH au point équivalent E_1 a diminué alors qu'elle a augmenté au point E_2.

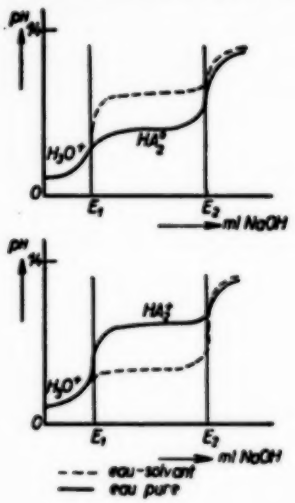


Fig. 10

On voit que l'un des points équivalents est toujours amélioré au détriment de l'autre; si le produit ionique $K_0 = |H_3O^+|\,|OH^-|$ avait notablement diminué, on aurait pu espérer que les deux points équivalents auraient tous les deux été améliorés.

L'addition d'un solvant inerte à de l'eau ne permet d'améliorer d'une façon notable que les dosages d'acide chargé positivement par une base forte, ou les dosages de sels d'acide non chargé ou chargé négativement par un acide fort.

RÉSUMÉ

La constante d'acidité relative de différents couples acide-base par rapport au couple de référence H_3O^+/H_2O a été déterminée dans des mélanges eau-acétone de constante diélectrique D.

Nous avons utilisé deux méthodes: conductimétrie et potentiométrie à l'aide de l'électrode de verre dont nous avons au préalable vérifié le bon fonctionnement dans des mélanges eau-acétone de D supérieure à 40 et dont nous avons accessoirement étudié le comportement dans des mélanges eau-éthanol.

Les acides chargés positivement étudiés, du type R-NH^+ deviennent plus forts par rapport au couple de référence lorsque D diminue. L'acide Be^{+2}, aq. semble également devenir plus fort. Les acides non chargés ou chargés négativement voient leur force relative d'acidité diminuer sensiblement de la même façon lorsque D décroît. L'acide chlorhydrique reste un acide fort pour une constante diélectrique supérieure à 24 environ. Le produit ionique de l'eau varie peu lorsque la constante diélectrique du mélange passe de 80 à 47.

En utilisant des mélanges eau-dioxane, eau-méthanol et eau-éthanol, on obtient des variations de la constante d'acidité relative des couples acide-base du même ordre de grandeur, que dans les mélanges eau-acétone, d'après les résultats relevés dans la littérature.

SUMMARY

The constant of relative acidity of different acid-base couples, with respect to the reference couple H_3O^+/H_2O, has been determined in some water-acetone mixtures, of dielectric constant D.

Bibliographie p. 125/126

Two methods have been used; conductimetry and potentiometry with the aid of a glass electrode, which had previously been tested to verify good functioning in water-acetone mixtures with $D>40$, and whose behaviour in water-ethanol mixtures had also been studied.

The positively-charged acids studied, of the type R-NH+, become stronger with respect to the reference couple while D decreases. The acid Be^{+2} aq. seems to become equally stronger. Relative forces of acidity of non-charged or negatively-charged acids diminish in the same manner while D decreases. Chlorhydric acid remains a strong acid for a dielectric constant greater than 24. The ionic product of the water varies little while the dielectric constant of the mixture changes from 80 to 47.

When water-dioxane, water-methanol or water-ethanol mixtures are used, the variations of the constant of relative acidity of acid-base couples are of the same order as in water-acetone mixtures, according to the results found in the literature.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Konstante des relativen Säuregrades verschiedener Säurebase-Paare im Vergleich zu dem Paar H_3O^+/H_2O wurde in Mischungen von Wasser und Aceton mit der Dielektrizitäts-Konstante D bestimmt.

Zwei Methoden wurden verwendet, und zwar Konduktometrie und Potentiometrie mit Hilfe einer Glaselektrode, welche vorher in Wasser-Aceton-Mischungen von $D>40$ kontrolliert und nebenbei noch in Wasser-Äthanol-Mischungen geprüft worden war.

Die untersuchten positiv geladenen Säuren vom Typus R-NH+ werden im Verhältnis zum Vergleichspaar stärker, wenn D abnimmt. Die Säure Be^{+2}, aq., scheint auch stärker zu werden. Der relative Säuregrad der nicht oder negativ geladenen Säuren nimmt mit D ab, und zwar ungefähr auf die gleiche Weise wie D. Salzsäure ist eine starke Säure, wenn die Dielektrizitätskonstante grösser als ungefähr 24 ist. Das Ionenprodukt des Wassers ändert sich nur wenig, wenn die Dielektrizitätskonstante von 80 auf 47 sinkt.

Bei Verwendung von Wasser-Dioxan-, Wasser-Methanol- und Wasser-Äthanol-Mischungen erhält man, nach der Literatur, Änderungen der Konstante des relativen Säuregrades, welche von derselben Grössenordnung sind, wie bei den Wasser-Aceton-Mischungen.

BIBLIOGRAPHIE

1 J. P. Wolff, Thèse, Paris, (1948).
2 G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 522.
3 L. J. Minnick et M. Kilpatrick, *J. Phys. Chem.*, 43 (1939) 259.
4 Wynne Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A 140 (1933) 440.
5 M. Kilpatrick et R. D. Eanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2065.
6 G. Kortüm et J. O'M. Bockris, *Textbook of Electrochemistry*, Elsevier, New York/Amsterdam (1951), Vol. I, p. 291.
7 G. G. Manov, R. G. Bates, W. J. Hamer et S. F. Acre, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1765.
8 I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, 35 (1931) 2732.
9 G. Charlot et R. Gauguin, *Les méthodes d'analyse des réactions en solution*, Masson, (1950).
10 W. Graffunder et E. Heymann, *Z. Phys. Chem.*, 72 (1931) 744.
11 G. Akerlöf, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 4125.
12 G. Akerlöf et O. A. Short, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1241.
13 P. S. Albright et L. J. Gostring, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1061.
14 P. Farkas, *Z. Elektrochem.*, 38 (1932) 654.
15 C. A. Kraus et R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 21.
16 M. Mizutani, *Z. Phys. Chem.*, A 118 (1925) 327.
17 R. Benoit, Thèse, Paris (1951).

[18] H. LUND, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 1351.
[19] O. L. YABROFF, G. E. K. BRAUCH ET B. BETTMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1856.
[20] E. A. BRAUDE, *J. Chem. Soc.*, 2 (1948) 1971.
[21] B. B. OWEN ET G. W. WATERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 2371.
[22] I. I. BEZMAN ET F. H. VERHOEK, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1330.
[23] G. W. K. CAVILL, N. A. GIBSON ET R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, 3 (1949) 2466.
[24] H. S. HARNED ET B. B. OWEN, *Chem. Rev.*, 25 (1939) 31.
[25] H. S. HARNED ET G. L. KAZANJIAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1912.
[26] H. S. HARNED ET T. R. REDELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3308.
[27] C. C. LYNCH ET V. K. LA MER, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1252.
[28] J. C. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc.*, 270 (1943).
[29] E. LARSSON, *Z. Phys. Chem.*, A 169 (1934) 208.
[30] L. MICHAELIS ET M. MIZUTANI, *Z. Phys. Chem.*, A 116-135 et 350 (1925).
[31] M. MIZUTANI, *Z. Phys. Chem.*, A 118 (1925) 318.

Reçu le 5 mars 1952

INTRODUCTION A L'ÉTUDE DES SELS BASIQUES INSOLUBLES
II. ÉTUDE DES COURBES DE PRÉCIPITATION DES SELS BASIQUES INSOLUBLES. PRODUITS DE SOLUBILITÉ DES SELS BASIQUES ET DES HYDROXYDES*

par

MAX GELOSO ET PIERRE DESCHAMPS

Laboratoire d'Enseignement de Chimie, Faculté des Sciences de Paris (France)

VIII. COURBES DE TITRAGE THÉORIQUES

Les courbes expérimentales pH = f (α) obtenues en mesurant le pH après chaque addition d'hydroxyde alcalin présentent souvent trois paliers consécutifs au moins, situés dans des zônes de pH différentes. On en conclut à la précipitation successive de plusieurs composés: sels basiques d'indices x et x' ou sel basique et hydroxyde. Le dernier palier s'amorce pour un excès d'hydroxyde alcalin une fois la précipitation terminée. La branche de courbe, ascendante qui sépare deux premiers paliers comporte un point singulier T qui indique l'apparition d'une nouvelle phase solide et se situe au point d'inflexion de cette branche de courbe. De l'abscisse de ce point T on déduit en général l'indice de basicité du sel précipité. Si par exemple l'abscisse de T est au voisinage de $\alpha_T = 1.50$ on dira que le sel précipité est le sel tribasique. Bien souvent, l'abscisse de T varie avec la concentration initiale, avec la température et on pourrait être tenté d'en conclure à l'existence d'un grand nombre de sels basiques à formules compliquées.

Des considérations théoriques vont conduire à l'interprétation rationnelle de ces points singuliers. Construisons une courbe de titrage en calculant chacun de ces points. Il suffit pour cela d'appliquer la relation (4)[1] (ou la relation (2)) dans le cas d'un sel di-divalent**.

Connaissant x, indice de basicité et le produit de solubilité ou en déduit la courbe de titrage pH = f (α).

IX. DÉBUT DE LA PRÉCIPITATION

Dans le cas de la précipitation successive d'un sel basique et de l'hydroxyde par exemple, la question se pose de savoir lequel des deux apparaît en premier. Nous allons voir que la nature du précipité dépendra à la fois de la valeur des produits de solubilité respectifs et de la concentration initiale de la solution.

* Pour I, voir *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 1.
** Voir Introduction à l'étude des sels basiques insolubles I. *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 1.

Bibliographie p. 140

Prenons le cas concret du sulfate de cuivre avec formation successive de deux phases solides: hydroxyde et sel tribasique. Le sel qui apparaît au début est nécessairement celui pour lequel le pH de précipitation est le plus faible; autrement dit, le composé qui exige, pour précipiter, la plus petite concentration en ions OH^-.

Affectons de l'indice h les termes se rapportant à l'hydroxyde, de l'indice b ceux qui se rapportent au sel basique.

Les produits de solubilité sont respectivement

$$(6) \quad [Cu^{+2}]\,[OH^-]^2 = PS_h \text{ (hydroxyde)}$$

$$(7) \quad [Cu^{+2}]\,[OH^-]^{3/2}\,[SO_4^{-2}]^{\frac{1}{2}} = PS_b \text{ (sel tri)}$$

Si les valeurs de PS_b et de PS_h sont telles que

$$(8) \quad [OH^-]_b < [OH^-]_h, \text{ le sel triprécipite le premier.}$$

Cette condition dépend de la concentration. En effet, au moment de l'apparition des premières traces de précipité

$$[Cu^{+2}] = [SO_4^{-2}] = \Theta f$$

En remplaçant dans l'inégalité (8) les activités par leurs valeurs tirées de (6) et (7), on trouve

$$\Theta f > \sqrt{\frac{PS_b^4}{PS_h^3}}$$

Désignons par $(Cu^{+2})_s$ la valeur $\frac{1}{f}\sqrt{\frac{PS_b^4}{PS_h^3}}$ et remarquons que la concentration est si faible qu'elle peut pratiquement se confondre avec l'activité.

Pour toutes les concentrations initiales supérieures à $(Cu^{+2})_s$ le précipité qui se forme en premier a la constitution du sel basique. Pour les concentrations initiales inférieures à cette valeur, l'hydroxyde prend naissance dès le début de la précipitation.

Il existe donc un seuil $(Cu^{+2})_s$ *au-dessous duquel le sel basique ne peut plus se former et la phase solide est alors uniquement constituée par l'hydroxyde.*

Disons tout de suite que, dans la pratique courante, les conditions de concentration sont telles que le sel basique apparaît en premier lieu. Cependant pour les sels de magnésium, l'hydroxyde seul prend naissance, les sels basiques n'existant qu'aux concentrations très élevées[2].

On peut, en conclusion, envisager la neutralisation comme suit: si la concentration initiale est supérieure à $(Cu^{+2})_s$, la phase solide en équilibre est le sel basique. En poursuivant la neutralisation, la concentration en solution diminue et devient inférieure à $(Cu^{+2})_s$. Il apparaît alors l'hydroxyde en même temps que par réaction hétérogène le sel basique se transforme lui-même en hydroxyde, le pH restant approximativement constant au cours de cette transformation.

Bibliographie p. 140

Calcul de $(Cu^{+2})_s$

Dans le cas du sel tribasique $PS_b = 10^{-16}$ (§ XV, Tableau II). En prenant pour PS_h la valeur $5 \cdot 10^{-19}$ (§ XV, Tableau II), il vient:

$$(Cu^{+2})_s = 10^{-5}$$

Cette valeur est d'ailleurs une mesure de la stabilité du sel basique. Plus le seuil de concentration est petit, plus ce sel est stable.

X. GÉNÉRALISATION

Dans le cas le plus général, il peut se former consécutivement deux sels basiques, d'indices x et x' dont les produits de solubilité sont PS et PS'.

C'est ce qui se produit à chaud et dans certaines conditions de concentration pour les sulfates de cuivre di-et tribasiques; à froid pour les nitrates de plomb mono- et probablement tribasiques.

En appliquant la même méthode de calcul, on trouve

$$(9) \quad \zeta^{\zeta p} z^{zp} (B)_s^{(z+\zeta)p} = \frac{PS^{\frac{x'}{1+x'}}}{PS'^{\frac{x}{1+x}}}$$

$(B)_s$ étant le *seuil* de concentration du cation au-dessous duquel le sel basique n'existe plus. Dans cette expression on a posé, pour simplifier

$$p = \frac{x' - x}{(1+x')\ (1+x)}$$

On en déduit la valeur de $(B)_s$.

Dans le cas d'un sel basique et d'un hydroxyde il suffit de faire $x' = \infty$, d'où $p = \frac{1}{\zeta(1+x)}$

Application au cas des chlorures et nitrates de cuivre

Il se forme le sel basique tétra et l'hydroxyde. On peut prendre $PS_b = 10^{-18}$ (§ XV, Tableau II), PS_h ayant pour valeur $5 \cdot 10^{-19}$ (§ XV, Tableau III).

Ici $\zeta = 1$; $z = 2$; $p = 1/4$ d'où $(Cu^{+2})_s = 6 \cdot 10^{-4}$.

Les nitrates et chlorures basiques sont donc moins stables que les sulfates et en particulier, pour les solutions de concentrations initiales $\leq 10^{-3}$ environ, il ne doit se précipiter que l'hydroxyde.

XI. ÉTUDE DU PSEUDO PALIER — PREMIÈRE BRANCHE DE COURBE

Dès qu'apparaissent les premières traces de précipité, la courbe de titrage s'infléchit et le pH ne monte plus que très lentement. La courbe décrit une sorte de palier.

Pour effectuer les calculs, imaginons l'existence d'un sel di-divalent SO_4B donnant naissance à un sel *tribasique* $SO_4B, 3\ B(OH)_2$. Nous *adopterons* les produits de solubilité suivants

$$PS_b = 10^{-13} \text{ (sel tribasique)}$$
$$PS_h = 10^{-15} \text{ (hydroxyde).}$$

C'est à peu près le cas du sulfate de zinc.

Bibliographie p. 140

D'après le paragraphe IX, le sel triprécipite en premier, pour toutes les valeurs de concentrations initiales supérieures à $3 \cdot 10^{-4}$ environ. Etudions le cas de solutions de concentrations moléculaires initiales:

$$\Theta = 0.01;\ 0.005;\ 0.001$$

Pour tracer la première branche de la courbe, on appliquera la formule (2) qui devient ici

$$pH = pK_s + \frac{2}{3}pPS_b - \frac{5}{6}\log \Theta f - \frac{1}{6}(1 - \frac{2}{3}a)^4\ (1 - \frac{a}{6})$$

où Θ est remplacé par l'une ou l'autre des valeurs ci-dessus; f se calcule à partir de la relation (3 bis).

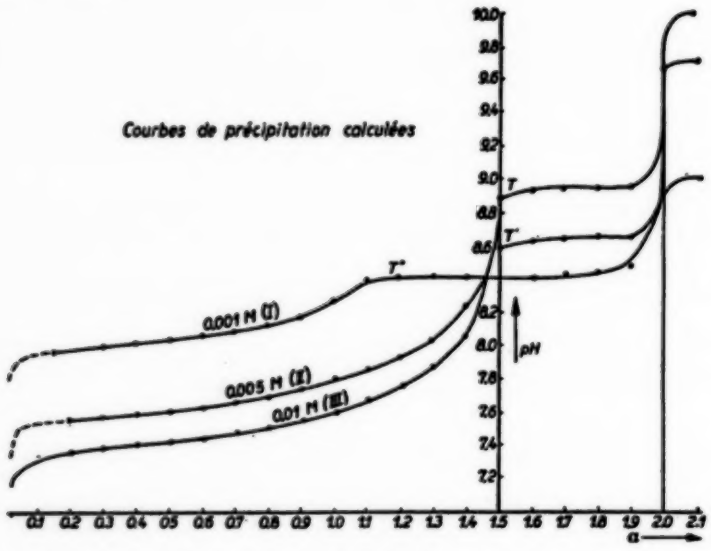


Fig. 1.

L'examen des courbes théoriques ainsi calculées (Fig. 1) montre qu'elles subissent un brusque changement de direction aux points T, T', T''. En ces points coexistent deux phases solides qui sont en équilibre: le sel basique et l'hydroxyde. Il est à remarquer que l'abscisse des points singuliers dépend, dans une large mesure des concentrations initiales et s'éloigne d'autant plus de la valeur théorique ($a_T = 1.5$) que la dilution est plus grande.

On trouve en effet a_T : 1.49; $a_{T'} = 1.48$; $a_{T''} = 1.10$

Si donc on se basait sur les cassures des courbes de titrage, pour déterminer la constitution des sels basiques précipités, on trouverait respectivement SO_4B, 2.92 $B(OH)_2$; SO_4B, 2.85 $B(OH)_2$ pour les deux concentrations les plus fortes, ce qui, aux erreurs d'expériences près, correspondrait au sel tribasique. Par contre, pour la concentration initiale de 0.001 le calcul conduirait au sel SO_4B, 1.22 $B(OH)_2$

Bibliographie p. 140

qui pourrait être assimilé au sel mono-basique. L'erreur serait grossière puisque les calculs des courbes de titrage ont été effectués dans l'hypothèse de la précipitation du sel tri. Il ressort de cette discussion que *les accidents des courbes*, (qui annoncent bien l'apparition d'une phase nouvelle) *ne permettent pas toujours de déduire la constitution du précipité formé*, l'abscisse des points T dépendant, pour un même composé, de la concentration initiale de la solution.

On ne peut s'étonner qu'un grand nombre de sels basiques aient été décrits, dont l'existence semble douteuse puisque leur constitution est déduite précisément des accidents des courbes expérimentales de titrage.

Cette remarque, dont l'importance ne saurait échapper au point de vue de l'interprétation des courbes, nous a incités à étudier théoriquement la variation de position des points de cassure.

En un point T, deux phases solides sont en équilibre. Continuons à supposer que ces phases soient le sel tri et l'hydroxyde. Appliquons en ces points les relations des produits de solubilité. Pour plus de clarté nous traiterons d'abord le cas du sulfate de cuivre.

Les relations suivantes doient être satisfaites simultanément:

$$[Cu^{+2}]\ [OH^-]^2 = PS_h$$

$$[Cu^{+2}]\ [OH^-]^{\frac{3}{2}}\ [SO_4^{-2}]^{\frac{1}{4}} = PS_b$$

puisqu'au point T, $[OH^-]_h = [OH^-]_b$ il vient:

$$(7\text{bis}) \quad [SO_4^{-2}]\ [Cu^{+2}] = \frac{PS^4_b}{PS^3_h}$$

en remplaçant $[SO_4^{-2}]$ et $[Cu^{+2}]$ par leurs valeurs (§ V)

$$\Theta^2 f^2 \left(\left(1 - \frac{a_T}{2x}\right)\left(1 - a_T \frac{1+x}{2x}\right)\right. \text{ ou puisque, } x = 3$$

$$\Theta^2 f^2 \left(\left(1 - \frac{a_T}{6}\right)\left(1 - \frac{4a_T}{6}\right)\right. = \frac{PS_b^4}{PS_h^3}$$

Posons $$\varepsilon = \frac{2}{3} - a_T$$

ε représente alors la différence entre l'abscisse théorique correspondant au sel tri et l'abscisse du point de cassure de la courbe de titrage.
La relation précédente devient:

$$\frac{2}{3}\Theta^2 f^2 \left(1 - \frac{1.5-\varepsilon}{6}\right)\varepsilon \quad = \frac{PS_b^4}{PS_h^3}$$

ε étant en général petit peut être négligé devant 1.5 et la relation s'écrit:

$$\frac{1}{2}\Theta^2 f^2 \varepsilon = \frac{PS_b^4}{PS_h^3}$$

Elle montre que ε varie en sens inverse de Θ. On voit, sur la Fig. 2, où ont été

Bibliographie p. 140

calculées (approximativement) les valeurs de a_T, en fonction de log Θ, que a_T diffère de 1.5 pour les solutions de concentrations inférieures à 10^{-3}. Pour les sels à anions monovalents, un calcul analogue montre que la différence entre a_T et 1.5 devient appréciable à partir de $\Theta = 10^{-2.5}$. Aux concentrations plus faibles, les valeurs de a_T varient d'ailleurs très brusquement.

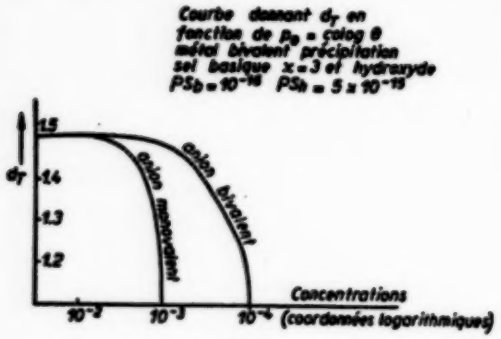


Fig. 2.

Remarque. L'activité des ions Cu^{+2} au point T, où apparaît l'hydroxyde, se calcule directement à partir de ε

$$[Cu^{+2}]_T = \Theta f\left(1 - \frac{2}{3}a_T\right) = \frac{2}{3}\Theta f/\varepsilon$$

Les valeurs trouvées d'après cette formule sont plus faibles que celles qui avaient été calculées pour $(Cu^{+2})_S$ (par. IX).

En effet, $[Cu^{+2}]_T$ représente l'activité des ions Cu^{+2} au moment où le sel basique commence à se transformer en hydroxyde. La phase liquide renferme alors une quantité déterminée de sulfate alcalin qui influe sur cette activité par effet d'ions communs SO_4^{-2}. Il en est tenu compte pour les calculs.

$[Cu^{+2}]_S$ représente le seuil d'activité au-dessous duquel le sel basique ne précipite plus. Il n'existe pas, dans la phase liquide de sel alcalin et il est logique que ces deux activités soient différentes bien qu'elles aient été parfois confondues.

Tous calculs faits on trouve, pour $\Theta = 10^{-3}$ par exemple:

$$[Cu^{+2}]_T = 4 \cdot 10^{-7}; \quad [Cu^{+2}]_S = 10^{-5}$$

XII. CALCUL DU PH AU POINT DE TRANSITION T

En éliminant $[Cu^{+2}]$ entre les relations (6 et 7) il vient:

$$[OH^-]_T = \sqrt{(SO_4^{-2})\left(\frac{S_h}{S_b}\right)^2}$$

L'activité des ions SO_4^{-2} est donnée par la formule (1).

Pour $\Theta = 10^{-3}$ et à 23° ($pK_e = 14$), on trouve:

$$(pH)_T = 7.79$$

XIII. GÉNÉRALISATION — CALCUL DES COORDONNÉES DU POINT DE TRANSITION T

Dans le cas général au point T coexistent deux phases solides en équilibre : deux sels basiques d'indice x et x', par exemple, ou un sel basique d'indice x et l'hydroxyde.

En reprenant les notations ci-dessus l'abscisse du point T aurait pour valeur stoechiométrique $\frac{zx}{1+x}$ (d'après l'équation de précipitation). Nous avons vu que la brisure de la courbe se produit en un point dont l'abscisse a_T peut être inférieure

à l'abscisse théorique.

En posant $\varepsilon = \frac{zx}{1+x} - a_T$

il est possible de calculer a_T qui est fonction à la fois de la concentration initiale et du rapport des produits de solubilité des deux phases solides. Disons tout de suite que ε est en général petit et s'explicite à partir de la relation suivante, qui s'établit facilement (*)

$$(10) \qquad \frac{1}{\zeta^z}\left(\frac{1+x}{zx}\right)^{\zeta \cdot z} \Theta^{\zeta+z} f_{\frac{\zeta^z}{z^z}}^{(z+\zeta)}\, \varepsilon^{\zeta} = \left(\frac{PS_b{}^{\zeta(1+x)x'}}{PS_b{}^{\zeta(1+x')x}}\right)^{\frac{1}{x'-x}}$$

Dans le cas d'un sel basique et de l'hydroxyde, le premier membre reste le même et le second devient

$$\frac{PS_b{}^{\zeta(1+x)}}{PS_h{}^{\zeta x}}$$

(*) Au point T, les relations suivantes doivent être satisfaites dans le cas de deux sels basiques d'indices respectifs x et x'

$$[A]^z\,[B]^{\zeta(1+x)}\,[OH^-]^{x\,z\,\zeta} = PS_b{}^{\zeta(1+x)}$$

$$[A]^z\,[B]^{\zeta(1+x')}\,[OH^-]^{x'\,z\,\zeta} = PS_{b'}{}^{\zeta(1+x')}$$

En éliminant $[OH^-]$, il vient:

$$[A]^z\,[B]^{\zeta} = \left(\frac{PS_b{}^{\zeta(1+x)x'}}{PS_{b'}{}^{\zeta(1+x')x}}\right)^{\frac{1}{x'-x}}$$

En remplaçant [A] et [B] par leurs valeurs

$$(12)\quad f_A^z\; f_B^{\zeta} \left(\frac{z}{\zeta}\right)^z \Theta^{z+\zeta} \left(1-\frac{a_T}{zx}\right)^z \left(1-\frac{x+1}{zx}\,a_T\right)^{\zeta} = \left(\frac{PS_b{}^{\zeta(1+x)x'}}{PS_{b'}{}^{\zeta(1+x')x}}\right)^{\frac{1}{x'-x}}$$

Posons $\varepsilon = \frac{zx}{1+x} - a_T$

On en tire

$$1 - \frac{1+x}{zx}\,a_T = \frac{1+x}{zx}\,\varepsilon \quad \text{et} \quad 1 - \frac{a_T}{zx} = 1 - \frac{1}{1+x} - \frac{\varepsilon}{zx} \neq \frac{x}{1+x}$$

(puisque ε est petit).

En portant dans l'équation (12) on obtient la relation (10).

Dans le cas d'un sel basique et de l'hydroxyde il suffit de faire $x' = \infty$ et de passer à la limite. On obtient ainsi la relation en ε et par conséquent a_T.

Le pH du point T se calcule aussi à partir des relations des produits de solubilité. On trouve dans le cas de deux sels basiques

$$(11) \quad (pOH^-)_T = \frac{(1+x)\,(1+x')}{z\,(x'-x)}\,(pPS_{b'} - pPS_b) - \frac{\log[A]}{\zeta}$$

où $[A]$ représente l'activité de l'anion au point considéré.

On peut avec une très bonne approximation remplacer $[A]$ par sa valeur hypothétique au point d'équivalence, soit

$$[A] = \frac{z}{\zeta}\,\Theta^{\frac{x}{1+x}}\, f_A$$

Dans le cas d'un sel basique et de l'hydroxyde la formule devient :

$$(11\text{bis}) \quad (pOH^-)_T = \frac{x+1}{z}\,(pPS_h - pPS_b) - \frac{\log[A]}{\zeta}$$

$[A]$ conservant évidemment la même valeur que ci-dessus.

Bibliographie p. 140

Remarque. En opérant en présence d'un excès de sel neutre à anion commun, (A) devient indépendant de la concentration initiale et le palier reste le même pour toutes les courbes, ainsi que le montre la figure 3 qui est à comparer à la figure 1.

Exemples numériques

a) *Cas du sulfate de cuivre*

Rappelons qu'on a trouvé (par. XI): $(Cu^{+2})_T = 4 \cdot 10^{-7}$ soit $\varepsilon = 0.0016$ pour $\Theta = 10^{-3}$ et $(pH)_T = 7.79$.

b) *Cas du nitrate (ou du chlorure) de cuivre* * — Température voisine de 23° $z = 2$; $\zeta = 1$; $PS_b = 10^{-16}$; $PS_h = 5 \cdot 10^{-19}$ prenons $\Theta = 10^{-3}$. Les phases solides en présence sont l'hydroxyde et le sel tribasique $x = 3$.

Il vient alors par application de la relation (10)

$$\frac{3}{2}(10^{-3})^3 \varepsilon = \frac{10^{-64}}{125 \times 10^{-57}}$$

soit $\varepsilon = 0.5$

A partir de la formule (11bis) on trouve $(pH)_T = 6.51$.

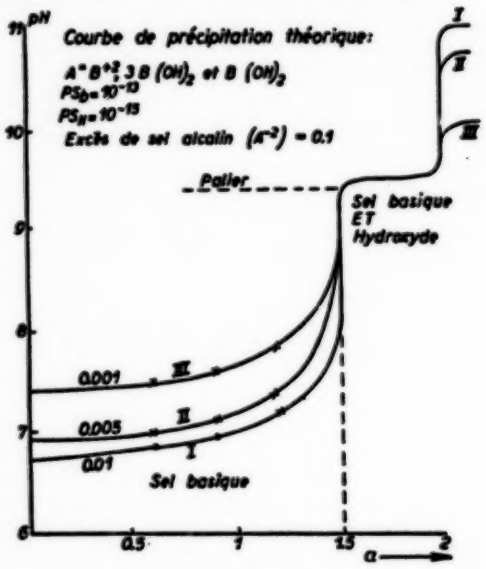


Fig. 3.

Remarquons que ε est inversement proportionnel à la troisième puissance de Θ et atteint de ce fait des valeurs beaucoup plus élevées que dans le cas du sulfate. On constate en effet, expérimentalement, que les nitrates et les chlorures sont moins stables que les sulfates et on peut en trouver là une explication.

La Fig. 2 représente les valeurs de a_T en fonction des concentrations (coordonnées semi-logarithmiques). Dans le cas des sels de cuivre a_T conserve une valeur constante (1.5) jusqu'à des concentrations voisines de 10^{-2} pour les sels à anions monovalents et 10^{-3} pour les sels à anions bivalents après quoi, sa valeur diminue très rapidement.

XIV. TRANSFORMATION DU SEL BASIQUE EN HYDROXYDE — DEUXIÈME BRANCHE DE LA COURBE

La formule (11bis) qui permet le calcul de $(pH)_T$ est applicable tant que les deux phases solides (sel basique et hydroxyde), sont en présence. Après le point de transition T et pour construire par points la courbe de précipitation, il suffit donc de calculer l'activité des anions tout au long de cette courbe. Prenons l'exemple du sulfate de cuivre. A l'origine l'activité des ions SO_4^{-2} est: Θf. Par suite de la précipitation du sel tribasique un quart de ces ions sont soustraits à la solution et, au point de transition T leur activité devient $\frac{3}{4}\Theta f$.

En continuant l'addition d'hydroxyde de potassium, le précipité se transforme peu à peu en hydroxyde cédant à la solution les ions SO_4^{-2} qui se trouvaient dans la phase solide. Leur activité passe à nouveau de $\frac{3}{4}\Theta f$ à Θf. Cette variation est

* Aux erreurs d'expériences près nous avons trouvé le même chiffre pour les produits de solubilité du nitrate basique et du chlorure basique. Néanmoins nous signalons que NÄSÄNEN a observé entre eux une légère différence (*loc. cit.*).

linéaire*. On calcule donc facilement $[SO_4^{-2}]$ et par conséquent le pH en chaque point.

Dans le cas du sulfate de cuivre, la variation de pH entre $a = 1.5$ et 2, n'est plus de 0.05 unités.

Les courbes (de la Fig. 2 du premier mémoire**) ont été complétées à partir de T, en calculant les points comme il vient d'être indiqué.

Les courbes expérimentales (Fig. 4 à 8), se rapprochent sensiblement des courbes calculées.

Remarquons enfin que le point de neutralisation qui correspond à la précipitation totale de l'hydroxyde ne subit jamais de variation et conserve toujours son abscisse théorique (2 dans le cas d'un cation bivalent).

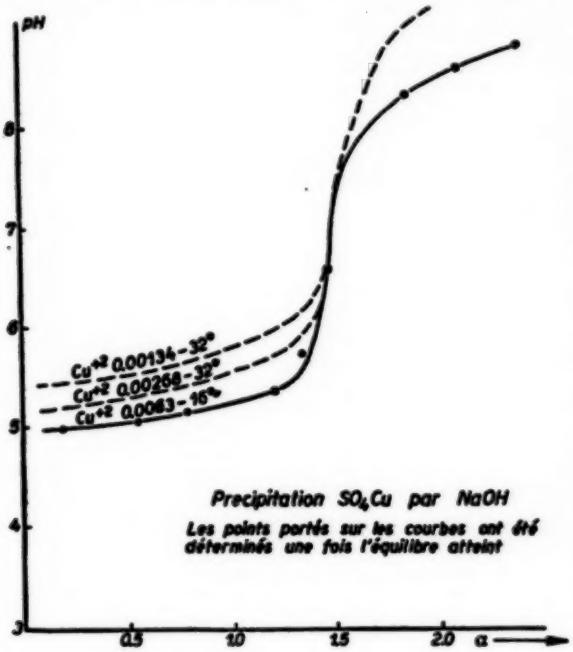


Fig. 4.

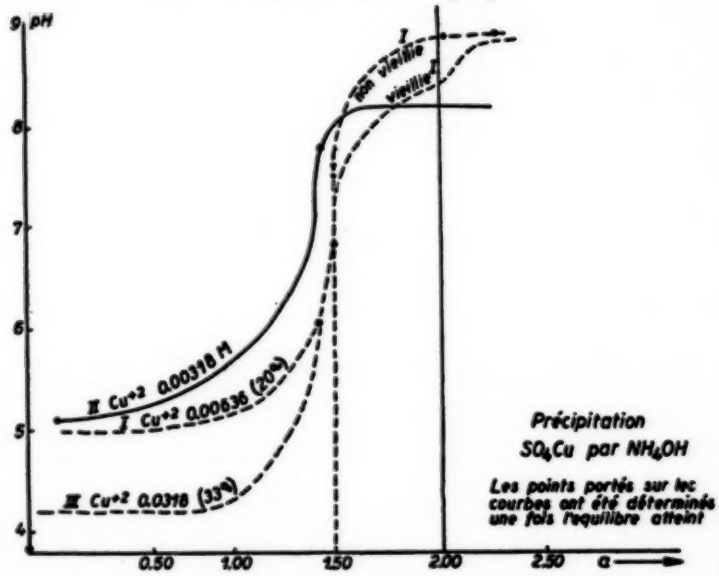


Fig. 5.

* Dans certains cas, par exemple : formation de sels basiques relativement solubles ou apparition de l'hydroxyde avant que la précipitation ne soit pratiquement totale, les variations ne sont plus exactement linéaires. Toutefois, on peut avec une bonne approximation effectuer les calculs comme si elles étaient linéaires.

** *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 1.

Bibliographie p. 140

XV. CALCUL DES PRODUITS DE SOLUBILITÉ

a) *Produit de solubilité d'un sel basique d'indice x.*

PS_b se calcule à partir des branches de courbes correspondant à la précipitation de ce sel basique. Il suffit d'appliquer la formule (4) dans laquelle il faut connaître $[H^+]$, a, Θ et x. Dans le Tableau II, se trouvent les produits de solubilité des sulfate, chlorure et nitrate tribasique de cuivre calculés à partir des courbes expérimentales et pour différentes valeurs de Θ.

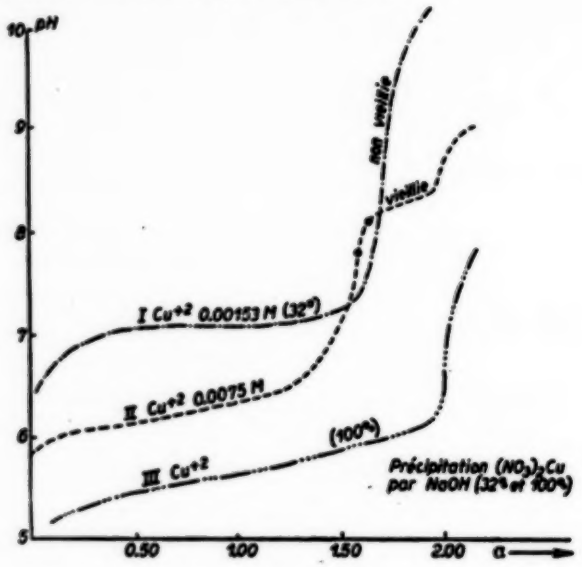


Fig. 6.

TABLEAU II

PRODUIT DE SOLUBILITÉ DU SULFATE DE CUIVRE TRIBASIQUE

Précipitation par NaOH — Conc. initiale : 0.00171 ; tp = 32°

a	0.20	0.40	0.62	0.84	1.04
$PS_b \times 10^{16}$	0.53	1.00	0.76	0.66	0.65

Moyenne : $0.7 — 10^{-16}$

Conc. initiale : 0.00342 ; tp = 32°

a	0.20	0.40	0.62	0.84	1.04
$PS_b \times 10^{16}$	0.46	0.43	0.36	0.40	0.53

Moyenne : $0.4 — 10^{-16}$

Précipitation par NH_4OH — Conc. initiale : 0.00318 ; tp = 20°

a	0.10	0.16	0.30	0.40	0.64	0.80	1.20
$PS_b \times 10^{16}$	0.59	0.30	0.30	0.59	0.59	0.90	0.60

Moyenne : $0.5 — 10^{-16}$

Bibliographie p. 140

PRODUIT DE SOLUBILITÉ DU NITRATE DE CUIVRE TRIBASIQUE

Précipitation par NH_4OH — Conc. initiale : 0.045 ; tp = 34°

a	0.12	0.24	0.66
$PS_b \times 10^{18}$	2.7	2.2	0.6

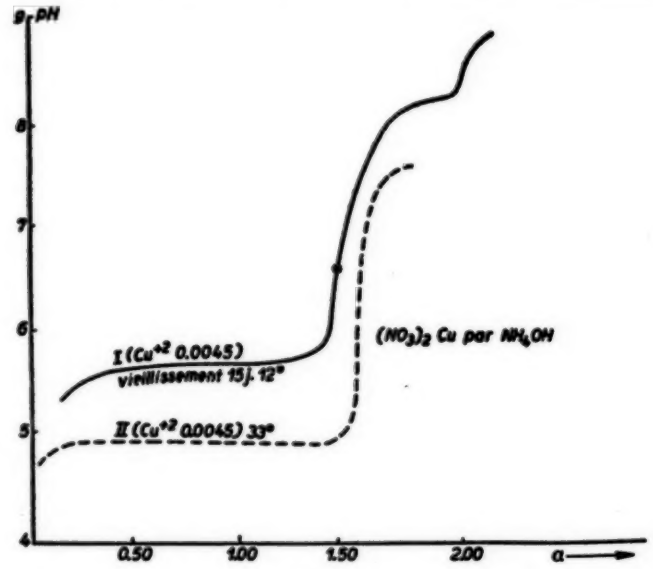


Fig. 7.

PRODUIT DE SOLUBILITÉ DU CHLORURE DE CUIVRE TRIBASIQUE

Précipitation par NaOH — Conc. initiale : 0.0128 ; tp = 16°

a	0.20	0.38	0.76	0.98
$PS_b \times 10^{18}$	0.40	0.35	0.20	0.15

Moyenne : $0.3 — 10^{-18}$

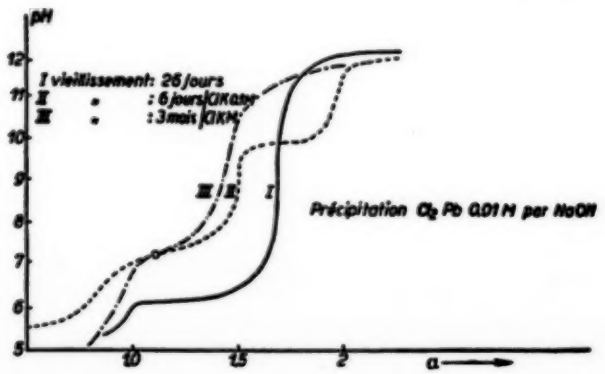


Fig. 8.

Bibliographie p. 140

Précipitation par NH_4OH — Conc. initiale : 0.0053 ; tp = 34°

a	0.16	0.32	0.48	0.66
$PS_b \times 10^{16}$	2.5	2.0	0.8	1.3

Moyenne : $1.7 \cdot 10^{-16}$

PRODUIT DE SOLUBILITÉ DE L'ACÉTATE DE CUIVRE TRIBASIQUE

Précipitation par NH_4OH — Conc. initiale : 0.0067 ; tp = 34°

a	0.06	0.11	1.10	1.28
$PS_b \times 10^{15}$	3.5	3.5	3.2	(0.7)

Moyenne : $3 \cdot 10^{-15}$

Les produits de solubilité du chlorure et nitrate sont plus difficiles à déterminer que ceux des sulfates, ce qui s'explique par leur nature colloidale aux pH relativement élevés.

b) *Produit de solubilité du sel basique d'indice x' ou de l'hydroxyde*

Pour calculer le produit de solubilité du sel basique d'indice x', qui précipite en second, ou de l'hydroxyde, il est nécessaire de connaître celui du sel qui se forme en premier lieu. On tire aisément pPS_b, ou pPS_h de l'une ou l'autre des relations (11 ou 11bis).

On peut remarquer que, bien qu'on emploie pour mesure du produit de solubilité de l'hydroxyde, une méthode indirecte, c'est encore là le moyen le plus sûr d'obtenir un résultat exact puisque les procédés de détermination directe (potentiométrie, conductibilité, mesure calorimétrique) sont particulièrement délicats pour des corps aussi peu solubles.

Dans le Tableau III sont consignés les résultats obtenus par cette méthode pour le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre.

TABLEAU III

PRODUITS DE SOLUBILITÉ DE L'HYDROXYDE DE CUIVRE

Substances initiales	Nitrate	Chlorure	Sulfate	Chlorure	Sulfate
Concentrations initiales	0.0045	0.0053	0.0064	0.0128	0.0318
$(pH)_T$	6.74	7.86	7.90	6.60	7.66
$PS_h \times 10^{19}$	5.0	8.4	3.2	4.0	3.2

Moyenne $PS_h = 5 \cdot 10^{-19}$

Dans les calculs, il a été tenu compte des corrections d'activité.

Bibliographie p. 140

XVI. DERNIÈRE BRANCHE DE COURBE

Elle correspond à la variation de pH due à l'introduction d'ions OH^- par alcalinisation de la solution. Elle dépend de la concentration et de la force de la base ajoutée ainsi que la force ionique de la solution. On pourrait l'établir par points en utilisant les méthodes de calcul habituelles.

XVII. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Le domaine de stabilité d'un sel basique dépend, comme on pouvait s'y attendre de la température. Pour une dilution donnée, l'abscisse du point singulier a_T ne reste la même que dans un certain domaine de température. L'abscisse de ce point singulier représente comme on le sait la transformation d'une phase solide en une autre phase solide.

Prenons l'exemple du nitrate basique de cuivre qui a été étudié par l'un de nous[5]. A température ordinaire, a_T a pour valeur 1.5. A température élevée le sel tribasique est moins stable et se transforme en hydroxyde, avant précipitation complète du cation. A 90°, par exemple, l'abscisse de a_T est très voisine de l'origine et à 100° ce point singulier disparaît totalement montrant que dès le début de la précipitation, il se forme de l'hydroxyde (Fig. 6).

Les différentes abscisses de a_T n'indiquent pas l'existence de sels basique nouveaux puisque, d'une part, l'analyse de la phase solide lui donne la constitution du sel tribasique et que d'autre part a_T varierait de façon continue avec chaque concentration initiale dans ce domaine de températures.

Parfois, l'élévation de température, au lieu de provoquer la disparition d'une phase entraîne l'apparition d'une phase nouvelle. C'est le cas des sulfates basiques de cuivre, le sulfate dibasique prenant naissance au-dessus de 50°. Au-dessus de cette température se précipitent successivement les sels di- puis tribasique et enfin l'hydroxyde; ainsi qu'il a été établi par des mesures de conductibilité dont les résultats feront l'objet d'un prochain mémoire.

RÉSUMÉ

Une étude critique des courbes de précipitation des sels basiques par les hydroxydes alcalins, montre que les accidents observés sur ces courbes ne permettent pas toujours d'en déduire la constitution du sel. Ils indiquent néanmoins l'apparition d'une phase nouvelle et cette observation explique, en particulier, le nombre important de prétendus sels basiques définis qui ont été signalés.

La théorie des courbes de titrage conduit à proposer des formules permettant le calcul des produits de solubilité des sels basiques et même ceux des hydroxydes dont la détermination s'était révélée très délicate par les autres méthodes.

SUMMARY

A critical study of curves of precipitation of basic salts by alkali hydroxides shows that the irregularities observed on these curves do not always permit the deduction of the constitution of the salt. They indicate nevertheless the appearance of a new phase and this observation explains, in particular, the important number of wrongly defined basic salts which have been observed.

Bibliographie p. 140

The theory of the titre curves leads to the proposal of formulas permitting the calculation of solubility products of basic salts and even those of hydroxides which were determined very accurately by other methods.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein kritisches Studium der Präzipitationskurven der basischen Salze durch Alkalien zeigt, dass man nicht immer aus den Unregelmässigkeiten der Kurven auf die Konstitution des Salzes schliessen kann. Allerdings zeigen diese das Auftreten einer neuen Phase an und hierdurch erklärt sich insbesondere die grosse Anzahl sogenannt definierter basischer Salze, welche beschrieben worden sind.

Die Theorie der Titrationskurven führt zur Aufstellung von Formeln, mit deren Hilfe man das Löslichkeitsprodukt basischer Salze und selbst dasjenige der Hydroxyde berechnen kann, deren Bestimmung mittels anderer Methoden sich als sehr schwierig erwiesen hatte.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. GELOSO ET P. DESCHAMPS, *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 13.
[2] M. GELOSO ET J. FAUCHERRE, *Compt. rend.*, 227 (1948) 202, 430, 1243.
[3] E. HAYEK, *Sonderdruck aus Radex Rundschau*, Heft 2 (1949).
[4] L. WALTER LEVY, *Compt. rend.*, 227 (1948) 1231.
[5] P. DESCHAMPS ET B. CHARRETON, *Compt. rend.*, (1950) 351.

Reçu le 23 octobre 1951

CHELATE COMPLEX FORMATION AS A BASIS FOR TITRATION PROCESSES

by

G. SCHWARZENBACH

University of Zürich, Zürich (Switzerland)

During the past years we have developed a number of new titration methods, some of which, such as the determination of calcium and magnesium with ethylene-diamine-tetra-acetic acid as a titrant, have already come into wide use. We have named these methods: "complexometric titrations", because the formation of a chelate complex takes place during their course. I intend to investigate the theoretical basis of these processes in this paper and to give a short review thereof.

To begin with, I would like to make the statement that I have been greatly influenced by the splendid work of an American chemist during the research which has led to these new analytical procedures. My trend of thought originated from the ideas which were expressed by G. N. LEWIS in a lecture held before the Franklin Institute in May 1938 about "Acids and Bases". Here LEWIS[1] said that nearly all the different elements would be able to act in some of their compounds as acids. For an analytical chemist this statement is a very interesting one, because of the possibility of new methods of determination arising from it, as acids can usually be titrated with special ease.

Up to the present however, the influence of the idea of the existence of the so-called "Lewis Acids" has not been very great in the field of analytical chemistry. The examples given by LEWIS himself in his original paper are, in contrast to the general statement just mentioned, somewhat disappointing if we consider the analytical application only. Four substances were actually used: sulphur trioxide, borontrichloride, tin-tetrachloride and silver-perchlorate. These substances could be titrated with amine bases. But non-aqueous solvents such as dry dioxane, ether or benzene were needed, which is always a serious handicap for an analytical application.

Metal cations as "Lewis Acids"

Acidic properties were also ascribed to the common metal cations in aqeous solution which have to be determined so frequently in analytical practice. They manifest themselves in their ability to form complexes. The metal cations are

References p. 154/155

electron acceptors as SIDGWICK[2] calls them, reacting with electron pair donors, such as ammonia molecules or different basic anions. But, although, when we agree that these reactions are of the same nature as the one occurring during the addition of a hydrogen ion to a base, it must be admitted that they lack generally one of the phenomenological criteria mentioned by LEWIS in his original paper by which acids and bases can be recognized, namely the titratability. Metal cations usually cannot be titrated against complex partners, such as ammonia or cyanide. The reactions by which the complexes are formed lack a sharp and definite endpoint and have by no means the appearance of neutralisation reactions.

The past 10 years have brought the elucidation of the equilibria involved in many of these complex formation reactions. From this work we can understand clearly now, why the hydrogen ion behaves so much more favourably than metal cations considering the titratability.

The free energies involved in the formation of metal complexes and proton complexes are similar in magnitude. As an example we will compare the equilibria constant of the proton addition:

$$H^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ : 10^{9.3}$$

with the formation constant of the tetramine cupric ion:

$$Cu^{+2} + 4\ NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{+2} : 10^{12.6}$$

There is no great difference therefore in the free energy of the two reactions. The fact that the proton needs only one molecule of ammonia, whereas the copper ions needs four, *i.e.* the difference in coordination number, is, however, important. Hydrogen ions and bases react usually in the ratio of 1 : 1 with one another, whereas a larger number of ligands is needed to satisfy a metal cation. The free energy has to be divided therefore between several ligands, and the amount to be obtained from the addition of only one of them to the metal cation is usually much smaller than what we obtain by the combination of the ligand and the hydrogen ion.

The situation becomes still more unfavourable by the circumstance that these different ligands do not add simultaneously in one step, but one after the other.

This stepwise formation of the complex has the effect that the reaction takes place over a wide range of the metal and ligand concentration, just as the neutralisation of a polybasic acid with overlapping buffer regions.

Figs. 1 and 2 will serve as illustrations. The former shows the common curve of neutralisation of the hydrogen ion (HCl) by ammonia whereby the pH has been plotted in the usual way as a function of the equivalents of base added. Curve A in Fig. 2 illustrates the corresponding "neutralisation" of cupric ion with ammonia. The pH-scale has been replaced here by a plot of the negative logarithm of the free metal ion concentration ($pCu = -\log Cu^{+2}$). Copper is taken as an example, because its tendency to form ammonia complexes exceeds the corresponding tendency of all the other bivalent metal cations.

References p. 154/155

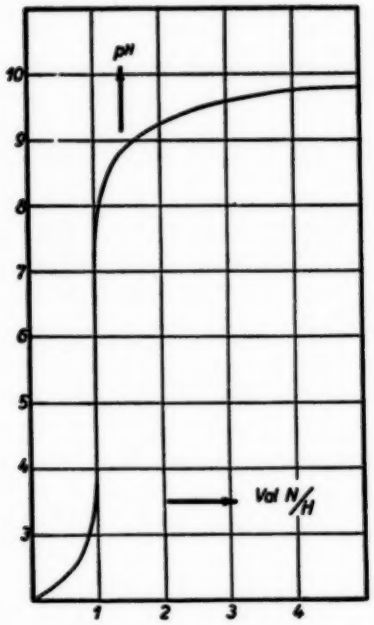


Fig. 1. Neutralisation of HCl by NH_3. a = equivalents of base added.

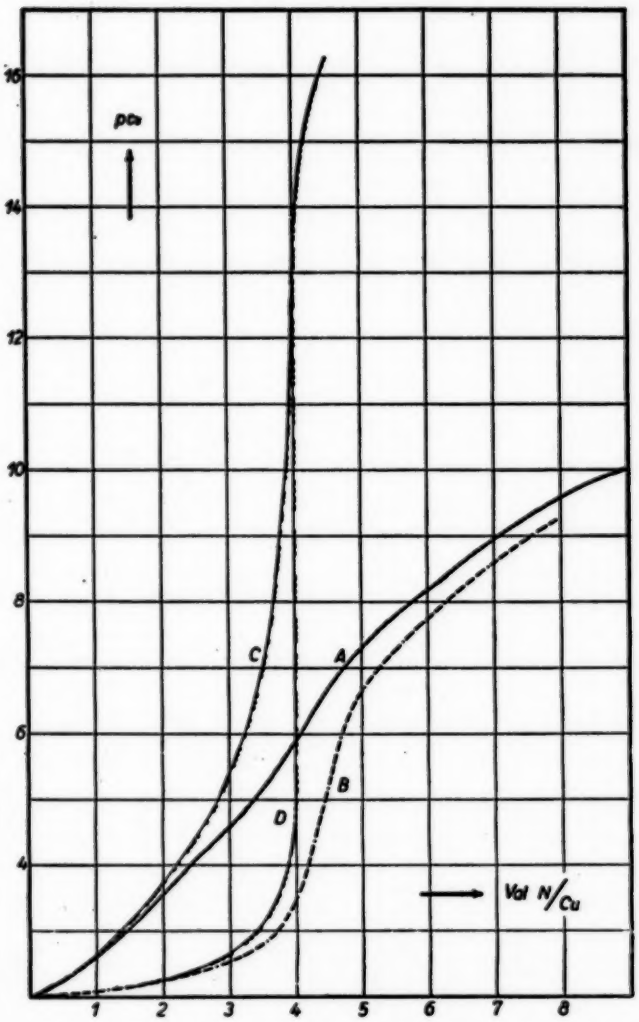


Fig. 2. Curve A: "Neutralisation" of Cu^{+2} by NH_3. The other curves would be obtained under the following conditions. Curve B: when no intermediate complexes would be formed. Curve C: when the intermediate complexes would form, but would have much greater stability constants. Curve D: when no intermediate complexes would be formed and the stability constants would be much larger.

The difference between the two curves is striking and it is obvious that it will be impossible to titrate copper just by adding ammonia to its solution in the same way as hydrochloric acid can be titrated. It can be seen, however, that the copper ion concentration drops finally to a value just as low during the addition of ammonia as the hydrogen ion concentration does during the titration of the hydrogen ion (Fig. 1). The main difference is that this drop proceeds gradually in the case of copper and in one big jump in the other case. This is due to the intermediate complexes which are formed during the metal complex formation. This reaction has to be formulated correctly as follows:[3]

References p. 154/155

$$Cu^{+2} \xrightarrow{1.4\cdot10^{4}} Cu(NH_3)^{+2} \xrightarrow{3.1\cdot10^{3}} Cu(NH_3)_2^{+2} \xrightarrow{7.8\cdot10^{2}} Cu(NH_3)_3^{+2} \xrightarrow{1.3\cdot10^{2}} Cu(NH_3)_4^{+2}$$

The data above the arrows represent the stability constants of each of the individual complexes to which the arrows point. These constants are defined by equation (1):

$$K_{(CuNH_3)x} = \frac{[Cu(NH_3)_x]}{[Cu(NH_3)_{x-1}] \times [NH_3]} \qquad (1)$$

If the intermediate complexes containing one, two and three ammonia molecules would not take part in the ionic equilibrium, *i.e.* if only the final tetramine complex $Cu(NH_3)_4^{+2}$, free cupric ion Cu^{+2} and free ammonia NH_3 would be present, the curve of neutralisation of copper ion with ammonia would have quite a different shape, illustrated by curve B Fig. 2. For its calculation it has been assumed that the tetramine cupric ion has the same overall stability constant which it actually has, namely the product of the individual constants given above:

$$\bar{K}_{Cu(NH_3)_4} \equiv \frac{[Cu(NH_3)_4^{+2}]}{[Cu^{+2}] \times [NH_3]^4} =$$

$$K_{CuNH_3} \times K_{Cu(NH_3)_2} \times K_{Cu(NH_3)_3} \times K_{Cu(NH_3)_4} = 4.4\cdot10^{12} \qquad (2)$$

A comparison of curves A and B shows how much more favourable the situation would be for an analytical use, if no intermediate complexes were formed. The stepwise formation of the metal complexes is indeed one of the causes why the titrimetric determination of metal ions with simple complexing agents is usually impossible. If the formation of the complex proceeds stepwise, we need much larger stability constants of the adducts than are found experimentally in order to obtain a good jump of pM at the equivalent point. This is illustrated by curve C (Fig. 2), which has been constructed with individual complexity constants 1000 times as large as the experimental values. This curve shows a very steep region between pM = 12 and 13. The product of these enlarged individual constants corresponds to an overall constant of $4.4\cdot10^{24}$ for the stability of $Cu(NH_3)_4^{+2}$. If a tetracomplex of this very great stability would be formed without any intermediates, a neutralisation curve of form D would be the result which is practically perpendicular in a large range of more than 8 pM-units.

The effect of chelation

This consideration makes it clear that the conditions for a complexometric determination of metal cations could be improved in two different ways, namely by a suppression of step formation or by an increase of the stability constants of the complexes to be formed during the titration process. Now, we get both effects simultaneously, if we replace the several individual simple ligands necessary for complex formation by a single polydentate group, for instance by replacing the four individual molecules of ammonia in the case of copper by an organic

References p. 154/155

tetramine base, carrying four basic nitrogen atoms situated to each other in such a way that small, but strain-free, chelate rings may be formed.

The following consideration helps us to understand this interesting effect of chelation. Let us compare the two steps II′ and II″ of the addition of two individual ligands with the corresponding steps III′ and III″ of the addition of the two ligand atoms of a bidentate group:

$$\underset{\text{metal}}{M} + 2\ \underset{\text{simple ligands}}{A} \xrightarrow{II'} \underset{\text{intermediate complex}}{M\text{-}A} + A \xrightarrow{II''} \underset{\text{final complex}}{A\text{-}M\text{-}A} \qquad (II)$$

$$\underset{\text{metal}}{M} + \underset{\text{bidentate group}}{A \sim\sim A} \xrightarrow{III'} \underset{\text{intermediate complex}}{M\text{-}A \sim\sim A} \xrightarrow{III''} \underset{\text{chelate complex}}{M\begin{matrix}A\\A\end{matrix}\!\!\sim} \qquad (III)$$

Now, it is clear that the free energy changes accompanied by the reactions II′ and III′ will be almost equal if the substitution of an atom of hydrogen of the simple ligand by the carbon atom of the chain (carrying the second ligand of the bidentate group) does not alter its electron donor capacity appreciably. The free energy change accompanied by II″, however, will be very much smaller than the one of III″ because of the much larger entropy of this later reaction. Reaction II″ actually is a substitution of a molecule of H_2O by the ligand. III″, on the other hand, is a dissociation, a molecule of water being expelled during the closing of the ring. The equilibria constant of III″ will therefore be much larger than the equilibria constant of II′, which makes the intermediate complex, with the carbon chain carrying the second ligand atom at its end dangling out freely, unstable. Considering now the total reactions II (= II′ + II″) and III (= III′ + III″), we understand that the former only will proceed in steps and will have much a smaller equilibria constant than the latter. Measurements have shown that the increase of the formation constants due to the replacement of two simple individual ligands by a bidentate group which is due to a gain of translational entropy, amounts to as much as a factor of 10^2 to 10^4. Furthermore it has been found that the increase in stability is much greater if a 5-membered chelate ring can be formed than a 6-membered one and is nearly negligible if the chelate ring is still larger. Suitable tridentate, quadridentate, pentadentate and hexadentate groups add to metal cations also without the formation of intermediates, and the adducts have frequently extremely large stability constants as illustrated by the data of Table 1. Such a polydentate group is comparable to an octopus holding its prey, the metal cation, by its many arms. In spite of the fact that each individual arm is not very strong, the combined forces of all the arms present create a formidable effect.

References p. 154/155

TABLE I

LOGARITHMS OF FORMATION CONSTANTS OF AMINE COMPLEXES. 20°; $\mu = 0.1$

with:		Cu+2				Zn+2			
Ammonia	NH_3	4.1	3.5	2.9	2.1	2.2	2.3	2.3	2.0
Ethylenediamine	$NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ "en"	10.7		9.3		5.9		5.0	
Diethylenetriamine	$HN(CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2$ "den"	16.0		5.0		8.9		5.5	
Triaminotriethylamine	$N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_3$ "tren"	18.8				14.6			
Triethylenetetramine	$(CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2$ "trien"	20.5				11.8			
Pentaethylenehexamine	$(NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}CH_2)_2$ "penten"	22.4				16.2			

The influence of chelation on the neutralisation curves is shown in Figs. 3 and 4. The improvement is already remarkable if we replace ammonia by ethylenediamine, especially in the case of copper. Diethylenetriamine ("den") is not a greater success because of the pM-jump being divided in two parts, the first making its appearance after the addition of the first and the second after the addition of the second molecule of the tridentate agent. Neither the first nor the second of these jumps is very high. With the two tetramines "tren" and "trien" we obtain however neutralisation curves which resemble very much the classical form obtained by the addition of NaOH to HCl. In the case of copper, the jumps are even higher, extending over more than 14 pM-units.

I should like to point out that copper prefers of the two tetramines molecules investigated the chain shaped molecule "trien", whereas zinc forms a more stable

References p. 154/155

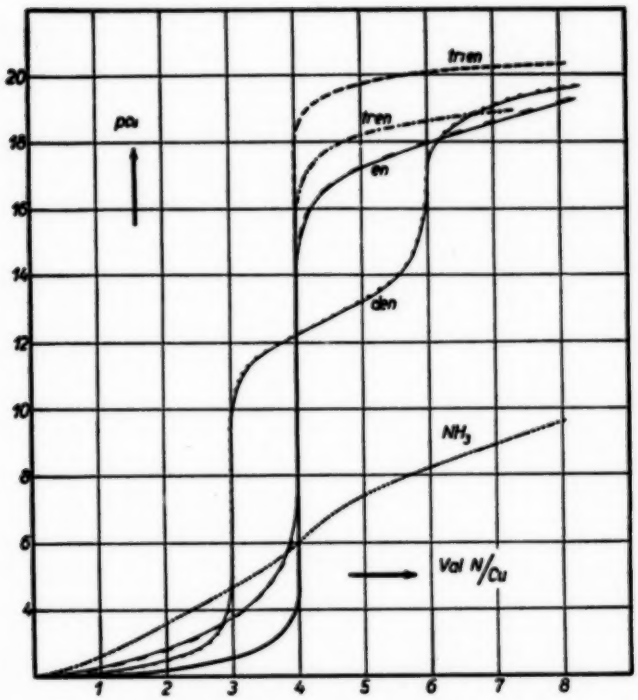


Fig. 3. "Neutralisation curves" of Cu^{+2} with ammonia and polyamines.

complex with "tren". This has probably a connection with the geometry of the sphere of coordination. In the case of copper we have a square and with zinc a tetrahedron. The chainlike molecule "trien" can donate its four basic nitrogens to the corners of the square without difficulty, whereas strain arises if we want to do the same with the nitrogen atoms of "tren", a molecule more adapted to the tetrahydral configuration.

The curves of Figs. 3 and 4 make it understandable that Cu^{+2} and Zn^{+2} can easily be titrated with one of the mentioned tetramines as titrant. The same is true for Ni^{+2} forming complexes of a similar stability as Zn^{+2}. With Co^{+2} and Cd^{+2} the pM-jump at the equivalent point is however no longer as sharp and Fe^{+2} as well as Mn^{+2} cannot be titrated any more with a polyamine. This can be seen from Fig. 5, where the neutralisation curves of several bivalent metal cation with triamino-triethylamine have been plotted.

If we use oxygen as ligand atoms in a polydentate molecule, we obtain agents able to complex also those metal cations which have little tendency to combine with amine nitrogen. Let us consider the possibilities existing in this respect.

Oxygen in the form of an alcoholic hydroxyl group is too similar to the oxygen of water and we can not hope to be able to replace the solvent molecules of the aquo complexes by it. An excellent complexing group however is the ionic phenolate oxygen obtained by the dissociation of a phenolic hydroxyl. But such oxygens are attached to aromatic hydrocarbon skeletons with their rigid structure and it is difficult to place more than two of them (the case of pyrocatechin) in such a position that they can serve simultaneously as ligand atoms during complex formation.

The ionic carboxylate group is more promising. It is well known that lead sulphate can be dissolved by adding ammonium acetate and in a similar way the solubility of many other precipitates is increased by acetate. There is no doubt, that the anions of carboxylic acids can be used by a great number of metal

References p. 154/155

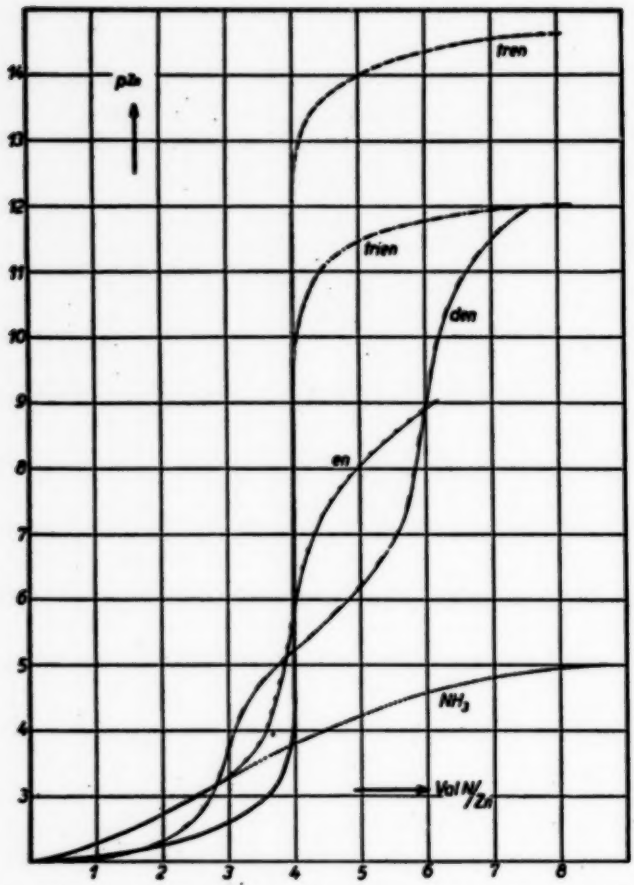


Fig. 4. „Neutralisation curves" of Zn^{+2} with ammonia and polyamines.

cations as ligands, although the bonds formed thereby are rather weak.

By joining several carboxylate groups to a carbon skeleton in order to form a polydentate complexing agent, it is clear, however, that the oxalate ion is the only possible substance allowing the formation of 5-membered chelate rings. Oxalate is bidentate only, but it is indeed a very good complexing agent, frequently used already by WERNER in complexes of trivalent chromium and trivalent cobalt mostly. With bivalent metal cations we obtain usually insoluble precipitates by adding oxalate. I regard this also as evidence of the strongly developed complex-formation ability of the oxalate ion, the insolubility being due to the fact, that the oxalate ions serve as a ligand simultaneously for two different cations, whereby an infinite crystal lattice is formed.

Aminopolycarboxylic acids as complexing agents

If we combine carboxyl groups not directly but via other atoms in order to be able to attach more than two of them to the molecule of the polydentate agent, the chelate rings formed will be larger than 5-membered, which is very unfavourable. Among the atoms of the skeleton carrying the carboxylate groups, we can however use basic nitrogen functioning as ligand atom as well, creating thereby again the possibility of the formation of small chelate rings. The substances thus obtained are amino carboxylic acids, the anions of which can add almost to any metal of the Periodic Table. This general ability of complex formation is probably due to the fact that these substances contain nitrogen as well as oxygen serving as ligand atoms, meeting thereby the demand of a great variety of different metals.

References p. 154/155

(I) $NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ (II) $NH(CH_2\text{-}COOH)_2$ (III) $N(CH_2\text{-}COOH)_3$

(IV) $(HOOC\text{-}CH_2)_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(CH_2\text{-}COOH)_2$

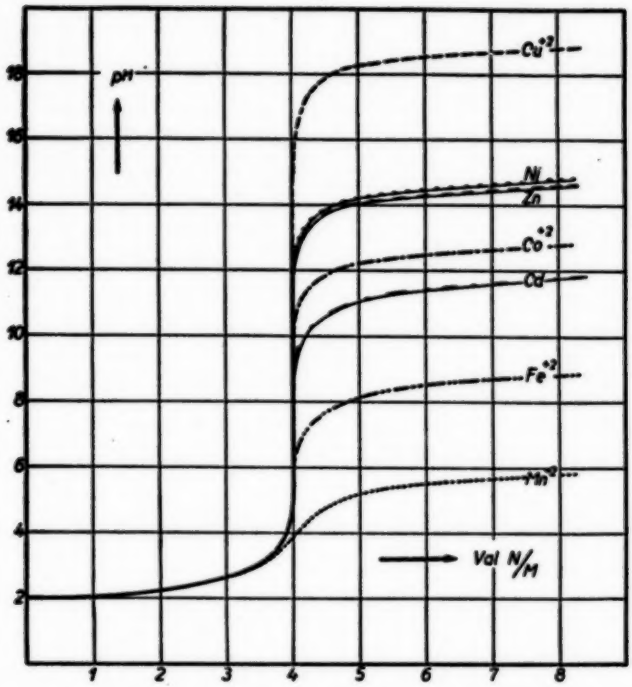


Fig. 5. "Neutralisation curves" of different metal cations with Tri-aminoethyl-amine $N\equiv(CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH_2)_3$.

The formation constants of the zinc complexes of some amino-carboxylic acids are registered in Table 2. The data show the steady increase of the complex stability by replacing the hydrogen atoms of ammonia one after the other by the acetic acid residue. It is obvious, as the data show, that it is of advantage to fit out the polydentate agent with several carboxyl groups in relation to the basic nitrogen. A still more efficient complexing agent is substance IV which contains as a derivative of ethylenediamine two basic nitrogen atoms per molecule and four carboxyl groups, thus being hexadentate. We have investigated a great number of substances of a similar constitution and have named them "complexone substances" because of their ability to bind almost any metal. There exist even compounds which can bind lithium and sodium ions most efficiently.

The anions of such aminopolycarboxylic acids are able to form highly stable complexes not only with the cations of the metals of the transition series but, in contrast to the polyamines, also with lead, the rare earth metals and even the alkaline earth metals. This is shown by the data of Table 3 for the two most important of these substances III and IV. The data for the tetramine "tren" being included for comparison.

References p. 154/155

TABLE II

FORMATION CONSTANTS OF ZINC COMPLEXES: $K = \frac{[Zn\ A]}{[Zn] \times [A]}$; 20°; $\mu = 0.1$

Complexing agent	Formula of A	lg.K.
I. Glycocoll	$NH_2\text{-}CH_2\text{-}COO^-$	4.8
II. Iminodiacetic Acid	$NH(CH_2\text{-}COO)_2^{-2}$	7.8
III. Nitrilotriacetic Acid	$N(CH_2\text{-}COO)_3^{-3}$	10.5
IV. Ethylenediamine-tetraacetic Acid	$CH_2\text{—}N=(CH_2\text{-}COO)_2^{-4}$ $\vert$ $CH_2\text{—}N=(CH_2\text{-}COO)_2$	16.2

TABLE III

LOG OF FORMATION CONSTANTS: $K = [MZ]/[M] \times [Z]$; 20°; $\mu = 0.1$

	Formula of Z		
	$N\equiv(CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_3$	$N\equiv(CH_2\text{-}COO)_3^{-3}$	$CH_2\text{-}N=(CH_2\text{-}COO)_2^{-4}$ $\vert$ $CH_2\text{-}N=(CH_2\text{-}COO)_2$
H^+	10.3	9.7	10.3
Mg^{+2}	very small	5.4	8.6
Ca^{+2}	very small	6.4	10.6
Sr^{+2}	very small	5.0	8.6
Ba^{+2}	very small	4.8	7.7
La^{+3}	very small	10.4	15.4
Pb^{+2}	very small	11.5	18.0
Cr^{+2}	?	?	13.0
Cr^{+3}	?	?	24.0
Mn^{+2}	5.8	7.4	13.7
Fe^{+2}	8.8	8.7	14.2
Fe^{+3}	?	15.9	25.0
Co^{+2}	12.8	10.7	16.2
Ni^{+2}	14.8	11.1	18.3
Cu^{+2}	18.8	12.8	18.5
Zn^{+2}	14.6	10.5	16.2
Cd^{+2}	11.7	9.6	16.6

The complexometric procedures[14]

Because of the ability to form stable complexes with almost any metal cation with a charge more than one, the complexone substances III and IV have become very useful analytical reagents. Both acids are easily available in a state of high purity and can be used as standard substances. A variety of different metal cations can be titrated with them, namely those of: Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn,

References p. 154/155

Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Bi, the rare earth metals and probably others. The following three different methods of titration may be applied:

a. If the solution of the complexone substance is added as a titrant to the solution of the metal to be determined, the concentration of the metal decreases sharply at the equivalent point. In some cases this point can be detected potentiometrically with an electrode responding to these metal cations. An amperometric detection of the equivalent point is another possibility which is applicable quite generally. Amperometric procedure has been carried out successfully with: Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Pb, Bi.

We have centred our attention to find metal indicators responding to a change in pM by a colour change in the same way as the common indicators respond to a change of pH for the detection of the end points of complexometric titration. An excellent indicator for Fe(III) in slightly acid solution is Tiron (Pyrocatechindisulfonic acid).[16] Murexide[20] (the purpureate ion) can be used with advantage during the complexometric titration of Ca^{+2}, Cu^{+2} and of Ni^{+2}. Eriochromblack dyes[21] we have found to be suitable indicators for a determination of Mg^{+2}, Zn^{+2} and Cd^{+2}. Probably other substances will be found in the future responding to other metals. The well-known colour reactions used frequently for colorimetric or spectrophotometric determinations however usually cannot be used as endpoint indicators of complexometric titrations. Their speed is very often too low or the coloured complexes formed thereby are too stable, so that the titrant is not able to extract the metal from it.

b. The endpoint of a complexometric titration can be detected also by the pH-effects which may occur at the equivalent point. The complexone substances are betains like all the other amino acids. This explains their pK-values. Nitrilotriacetic acid contains only two strongly acidified carboxyl groups[22], whereas the third proton, because it is attached to the nitrogen atom, is of a very low acidity, corresponding to an apparent ionization constant of about 10^{-10}. The four pK-values of ethylenediamine-tetra-acetic acid[23] are 3.0; 2.7; 6.2 and 10.3. Again only two strongly acid protons are present, whereas the two remaining hydrogens of the tetracarboxylic acid are bound to the nitrogen atoms and are of a low acidity. The solution of the alkali salts $Na_3[C_6H_6O_6N]$ and $Na_4[C_{10}H_{12}O_8N_2]$ react therefore strongly alkaline, the anions $[C_6H_6O_6N]^{-3}$ and $[C_{10}H_{12}O_8N_2]^{-4}$ being strong proton acceptors. We can express this fact also by saying: the anions of the complexone substances form stable H-complexes as well as stable metal complexes. The alcali salts of the two substances can be used therefore also to titrate hydrogen ions, whereby a pH-jump is observed at the equivalent point similar to the one shown by the curve of Fig. 1.

These circumstances create the possibility of using the hydrogen ion as an indicator during the titration of a metal[24]. The solution of the metal to be determined is made slightly acid, corresponding to a pH-value of about 5, and now the titrant, containing one of the said alcali salts of the complexing agent is

References p. 154/155

introduced. Because of the high stability of the metal complex, the metal ion will be used up first during this process and the concentration of the hydrogen ion is reduced only afterwards. We will obtain a pH-jump at the equivalent point which can be detected easily in the usual manner. Titration curves of this kind are shown in Fig. 6.

The method is of general applicability. It has the disadvantage, however, that we have to neutralise the solution of the metal carefully before the titration can be started. A further disadvantage is the fact, that the mentioned pH-jumps occur in a region above pH = 7 and are influenced therefore by the presence of carbon dioxide.

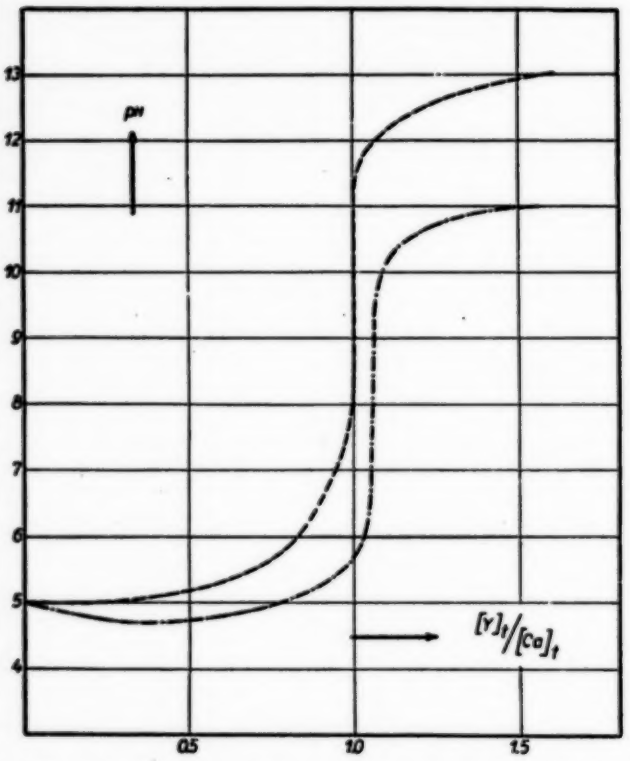


Fig. 6. Change of pH during the addition of quaternary alcali salt of ethylenediamine - tetra-acetic acid to a solution of Ca^{+2} with an original pH-value of 5. Curve A: the titrant contains pure $Na_4[C_{10}H_{12}O_8N_2]$. Curve B: the titrant contains 95 % of the complexing agent in the form of the quaternary and 5 % in the form of the tertiary salt $Na_3[C_{10}H_{13}O_8N_2]$.

c. The third titrimetric procedure developed by us is again based on the pH-effects accompanied with complex formation. The solution of the metal to be determined is thereby mixed with a slight excess of the solution of the complexing agent. Before mixing, both solutions are neutralised carefully in bringing them to a pH of about 5-7. The mixture however shows a much lower pH because of the hydrogen ions produced by the complex reaction in an amount equivalent to the metal present. If we use for instance a neutral solution of nitrilotriacetate, containing the disodium-hydrogen-salt of the acid III, the following reaction is taking place:

$$C_6H_6O_6NH^{-2} + Zn^{+2} \rightarrow ZnC_6H_6O_6N^- + H^+$$

The hydrogen ions released in that way can then be titrated alcalimetrically[24]. By adding simultaneously a mixture of iodate and iodide, an amount of elementary

References p. 154/155

iodine, equivalent to the metal to be determined, can be produced and the titration carried out with thiosulfate as a titrant.

The specificity of the complexometric procedures

The methods just described are applicable for a great number of different metals and they will probably be useful in analytical practice. They are on the other hand of little specificity. If a solution contains a mixture of different metals, it will generally be more easy to titrate their sum than to determine one of the constituents only.

The problem of titrating one metal in the presence of others is similar in kind to that of determining one specific acid in a mixture of others. This can be done if the metal to be determined forms a more stable complex with the agent added as titrant than the other metals present and if a means can be found indicating the disappearance of this specific ion in question.

An example is the titration of iron in presence of all the other metals included in Table 3. From this table it can be seen, that the ferric complex of ethylene-diamine-tetra-acetic acid is much more stable than the complexes of the bivalent metal cations. Chromium(III) is the only cation with a similar high complex stability, but this cation is unique in so far as its complex is formed very slowly when the titrant is added, whereas the complex reaction is practically instantaneous with all the other metals investigated up to the present. Therefore, if we titrate an acidified solution of the mixture using Tiron as an indicator, we will get a change of colour after an amount equivalent to the ferric iron present has been added. After having determined the iron in that way, this metal can be separated from the others by running the solution through an ion-exchange resin column because Fe is the only metal present in the form of an anion. This should be a useful procedure to get rid of the iron during the analysis of steel and other iron alloys.

A further example is the titration of calcium in presence of small amounts of magnesium, for instance in natural waters, using murexide as an indicator which responds to Ca^{+2} but not to Mg^{+2}. Also in this case it is possible to separate the two metals quantitatively afterwards with the help of an ion exchanger.

From the data in Table 3 a series of further specific titrations of a metal in presence of others can be deduced. For these, however, the neccessary metal indicators first have to be found before an application can become possible. The masking of some of the constituents of a mixture of different metal cations is a further possibility. Cyanide and sulphide can be used for instance to mask the heavy metals and hinder them disturbing the titration of the alkaline earths. Many more examples of this kind will be found in the future by using the great variety of new complexing agents which we have now at hand.

References p. 154/155

SUMMARY

Metal cations can be looked upon as LEWIS acids and their reaction with ligands during complex formation can be compared to the addition of the proton to a base. The complex formation reactions, however, lack sharp and definite endpoints and metal cations therefore cannot be titrated with ammonia, cyanide and other ligands in the same way as the hydrogen ion can be titrated alkalimetrically. The theoretical reason for this fact is discussed and it is shown that complex formations gain the characteristic properties of neutralisation reactions if the simple ligands are replaced by a polydentate group which is able to satisfy not only one, but several of the coordination points of the metal cation. A great number of titration processes can be based on such reactions.

RÉSUMÉ

Les cations métalliques peuvent être considérés comme des acides (LEWIS) et leur réaction avec des groupements de coordination peut être comparée à l'addition d'un proton à une base. Cependant, le point d'équivalence de ces réactions par formation de complexe n'est pas net. Les cations métalliques ne peuvent donc pas être titrés avec l'ammoniaque, les cyanures et autres molécules, de la même façon que les ions hydrogène, par alcalimétrie. L'explication théorique de ces réactions est donnée. On retrouve les caractéristiques des réactions de neutralisation lorsqu'on a affaire à un groupe „polydentate", pouvant satisfaire plusieurs liaisons de coordination.

Ces réactions complexométriques permettent d'effectuer un grand nombre de dosages.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Addition eines Wasserstoffions an eine Base (z.B. $H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$) ist wesensgleich mit der Reaktion zwischen dieser und einem Metallkation (z.B. $Cu^{+2} + 4\ NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{+2}$). Als Grundlage für einen Titrationsprozess kann man aber die Metallkomplexbildung deshalb nicht brauchen, weil diese keinen definierten und scharfen Endpunkt besitzt. Die Gründe hierfür werden diskutiert und gezeigt, dass die Metallkomplexbildung alle Merkmale einer Neutralisation bekommt, wenn man statt mehrerer Liganden einen polyfunktionellen Komplexpartner benutzt, der möglichst viele der am Metallkation vorhandenen Koordinationsstellen besetzen kann. Eine grosse Anzahl von neuartigen Titrationsprozessen, insbesondere mit Aethylendiamintetraacetat, gründen sich auf dieses Prinzip.

REFERENCES

1 G. N. LEWIS, *J. Franklin Inst.*, 226 (1938) 298.
2 N. V. SIDGWICK, *"The Electronic Theory of Valency"*, Oxford 1929.
3 J. BJERRUM, *"Metal Ammine Formation in Aqueous Solution"* Copenhagen 1941.
4 J. BJERRUM AND E. J. NIELSEN, *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 297.
5 J. BJERRUM AND P. ANDERSEN, *Kgl. Danske Videnskab. Selbskab.*, Mat.-fys. Medd., 22 (1945) 3.
6 J. E. PRUE AND G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 985.
7 J. E. PRUE AND G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 963.
8 G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 975.
9 H. FLOOD AND V. LORDS, *Tids. Kjemi, Bergvesen Met.*, 6 (1945) 83.
10 Results obtained by P. RUCKSTUHL, Zurich, not yet published.
11 Results obtained by Miss E. FREITAG, Zurich, not yet published.
12 H. ACKERMANN AND G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1545.
13 J. E. PRUE AND G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1949) 963.

[14] These analytical procedures form the content of a Swiss Patent No. 660, 408 and two U.S.A. Patents, No. 2,583,890 and 2,583,891. They are described in detail also in a pamphlet which is distributed by the Swiss firm SIEGFRIED, Chemische Fabrik ZOFINGEN, Switzerland, selling the chemicals necessary.

[15] G. SCHWARZENBACH, H. ACKERMANN AND P. RUCKSTUHL, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1175.

[16] G. SCHWARZENBACH AND A. WILLI, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 528.

[17] G. SCHWARZENBACH AND H. ACKERMANN, *Helv. Chim. Acta*, 31 (1948) 1029.

[18] Results obtained by G. SANDERA, Zurich, not yet published.

[19] G. SCHWARZENBACH AND J. HELLER, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 576.

[20] G. SCHWARZENBACH AND H. GYSLING, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1314.
G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN AND F. BANGERTER, *ibid.*, 29 (1946) 811.

[21] G. SCHWARZENBACH AND W. BIEDERMANN, *Helv. Chim. Acta*, 31 (1948) 678. and *Chimia*, 2 (1948) 56.

[22] G. SCHWARZENBACH, E. KAMPTISCH AND R. STEINER, *Helv. Chim. Acta*, 28 (1945) 828.

[23] G. SCHWARZENBACH AND H. ACKERMANN, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 1798.

[24] G. SCHWARZENBACH AND W. BIEDERMANN, *Helv. Chim. Acta*, 31 (1948) 331, 456, 459.
F. L. HAHN, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 573.

Received February 1st, 1952

EINE ALLGEMEINE THEORIE DER MASSANALYTISCHEN UMSCHLAGSSCHÄRFE

von

F. L. HAHN

Niza 64, México 6, D.F. (México)

I.

Die übliche Darstellung der Konzentrationsänderungen im Laufe einer Titrierung schliesst sich eng an den *tatsächlichen* Vorgang an: Es werden die Gleichgewichtskonzentrationen an den *Reaktionspartnern* (Stoff und Reagens) für Reagensmängel und Ueberschüsse von 10-1-0.1-allenfalls noch 0.01 % der Stoffmenge berechnet, in ein Koordinatensystem eingetragen, und aus dieser Titrationskurve wird auf die Konzentrationsänderungen in der nächsten Endpunktsnähe geschlossen. Das Verfahren ist historisch begründet und praktisch erklärlich, denn für normale Titrierungen wird kaum eine höhere Genauigkeit als 0.1 oder gar 0.01 % beansprucht. Völlig versagt hat es bei der potentiometrischen Endpunktsbestimmung, wo es zu der entwicklungshemmenden, inzwischen widerlegten Behauptung führte, man könne die genaue Lage des Endpunktes zwischen den beiden Volumen, die einen Reagenszusatz einschliessen, nicht ermitteln. Und in den vorzüglichsten Darstellungen der Massanalyse finden wir auch heute noch die ebenfalls unrichtige und auf die gleiche Ursache zurückzuführende Behauptung, dass die Titrationskurven starker und schwacher Säuren wesensverschieden seien: Die starken hätten in der Endpunktsumgebung ein geradliniges Stück, die schwachen seien durchweg gekrümmt. Ferner ist es völlig unnötig, die Konzentrationsänderungen in Säure/Base-, Redox-, Fällungs- und Komplexbildungstitrationen getrennt zu behandeln, wenn man die *Theorie der Titrierungen vom praktischen Vorgang zunächst ablöst* und die Konzentrationsänderungen in allernächster Endpunktsnähe studiert, wobei das „allernächst" nicht mit Rücksicht auf die erstrebte Genauigkeit sondern entsprechend der Gleichgewichtskonstante der Titrierreaktion zu deuten ist. Die Extrapolation auf den praktisch wichtigen Zweck ist einfacher und kann korrekter durchgeführt werden, als der Rückschluss von aussen auf das bisher nicht betrachtete Gebiet in der unmittelbaren Endpunktsnähe.

Wir haben uns demnach zu fragen: Welche Eigenschaften hat die genau austitrierte Lösung und wie werden diese verändert, wenn ihr *kleinste* Ueberschüsse an Stoff oder Reagens zugesetzt werden? Beschränken wir uns zunächst auf

Literatur S. 171

solche Verfahren, bei denen Stoff und Reagens im Molekelverhältnis 1 : 1 reagieren und die wir „symmetrische" Titrationen nennen[2], so entspricht in den abzuleitenden Formeln ein Reagensmangel a mathematisch einem Reagensüberschuss $-a$; wir brauchen daher künftig nur von Reagensüberschüssen zu sprechen.

Einer Erklärung bedarf es, was wir unter *kleinsten* Reagens-überschüssen verstehen wollen. Praktisch, mit Rücksicht auf den Titrationszweck oder -vorgang, ist diese Frage nicht zu entscheiden. Bei einem Endvolumen von 100 ml und einem Reagensverbrauch von 20 ml 0.1 *N*-Lösung ist ein Ueberschuss von 0.01 ml klein, verglichen mit dem unvermeidlichen Ablesefehler einer Bürette von 25 ml, und gross, wenn eine Wägebürette verwendet wird; als prozentischer Fehler des Gesamtverbrauches ist er klein bei einer gewöhnlichen Analyse und sehr gross bei einer Atomgewichtsbestimmung. Das Problem rückt aber sofort in ein ganz anderes Licht, wenn wir von der völlig verfehlten, wieder am praktischen Spezialfall haftenden Angabe: 0.01 ml 0.1 *N*-Lösung auf 100 ml Endvolumen zu der allgemein gültigen Formulierung übergehen: Es wurden 10^{-5} Millival an Reagens je Milliliter titrierter Lösung zugesetzt. Nun sehen wir sofort: Dieser bisher stets als *Menge* betrachtete Reagensüberschuss, der aber in Wirklichkeit die Dimension einer Konzentration hat (mval/ml), ist grössenordnungsmässig gleich der Endpunktskonzentration der Reaktionspartner, wenn es sich um eine Titration von Chlorid mit Silber handelt; der gleiche Reagensüberschuss ist rund 16 Mal so gross (an der Konstante der Titrierreaktion gemessen), wenn Bromid, und 1000 Mal so gross, wenn Jodid mit Silber titriert wird. Wählen wir als Masseinheit für die Abscisse die molare Löslichkeit des gebildeten Reaktionsproduktes, so fallen die Titrationskurven aller symmetrischen Niederschlagstitrationen auf einander; auch in allen anderen Fällen spielt die „Gleichgewichtskonzentration der Reaktionspartner am theoretisch richtigen Endpunkt" die entscheidende Rolle bei der Errechnung der Umschlagsschärfe; wir wollen sie deshalb kurz die „*Kennkonzentration*" der betrachteten Titration nennen und mit dem Symbol c_0 bezeichnen (Index null, weil kein Ueberschuss oder Mangel an Reagens vorhanden ist).

Dass die Titrationskurven der Chlorid/Silber- und der Jodid/Silber-Titration nicht wesensverschieden sondern nur graduell unterschieden sind und dass die zweite der ersten gleich wird, wenn man Jodid in äusserst verdünnten Lösungen titriert, ist wohl auch bisher nicht bestritten worden. Woher deshalb die falsche Behauptung hinsichtlich der starken und schwachen Säuren und warum die, wie wir sehen werden, unnötige Aufteilung der Theorie in Fällungs-, Redox-, Neutralisations-Titrierungen ?

II.

In der Fällungsanalyse entsteht *ein* Reaktionsprodukt konstanter Löslichkeit (von den Schwankungen durch Temperatur, Nebenstoffe, Aktivitätskoeffizienten, die anderer Grössenordnung sind, kann hier abgesehen werden). Man hat also

Literatur S. 171

in den Gleichgewichtsbetrachtungen nur die Konzentrationen an den Reaktions*partnern* als variabel anzusehen. Scheinbar anders liegt der Fall in einer Titration von Eisen(II)- mit Cer(IV)-salz, da hier im Lauf der Bestimmung auch die Reaktions*produkte*, Eisen(III)- und Cer(III)- salz ihre Konzentration ändern; und in allen bisher durchgeführten Gleichgewichtsbetrachtungen sind auch diese Konzentrationsänderungen in Rechnung gestellt worden. Das ist gewiss nützlich und notwendig, wenn wir ein Bild des Gesamtverlaufes der Titration wünschen, aber unnötig und störend, wenn wir uns mit der Umschlagsschärfe beschäftigen. Ist die Lösung zu über 99 % austitriert, so ändern sich die Konzentrationen der Reaktionsprodukte praktisch nicht mehr, während in diesem Gebiet die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner enorme Änderungen erleiden. Wir können in

$$\frac{[Fe^{II}]\ [Ce^{IV}]}{[Fe^{III}]\ [Ce^{III}]} = K \qquad (1)$$

mit den Konzentrationen des Nenners aufmultiplizieren und erhalten daher, trotz der scheinbar wesensverschiedenen Reaktions-gleichungen

$$A + X \rightleftharpoons AX \text{ bzw. } A' + X' \qquad (2)$$

für das Gebiet der nächsten Umschlagsnähe die identische Gleichgewichtsbedingung, in der wir, wie jetzt wohl allgemein üblich, die Gleichgewichtskonzentrationen mit kleinen Buchstaben bezeichnen

$$a.x = K' = a_0.x_0 = c_0^2 \qquad K' = K.a'.x' \qquad (3)$$

Zum Unterschied gegen Niederschlagstitrationen, bei denen c_0 durch die Titrations*reaktion* eindeutig gegeben ist, muss bei *„homogenen"* Titrationen die Kennkonzentration für jeden Einzelversuch aus seinen speziellen Bedingungen errechnet werden; aber die Konzentrationsänderungen gehorchen in beiden Fällen dem gleichen Gesetz, wenn wir die Betrachtung auf das Gebiet beschränken, das mit steigender Analysengenauigkeit das wesentlichste ist: die unmittelbare Endpunktsnähe.

Bleibt noch die Frage zu beantworten: Was sind die Reaktionspartner und Reaktionsprodukte und welcher Wert entspricht c_0 bei Säure/Base-Titrationen ? Titriert man eine starke Base gegen eine starke Säure, so sind Reaktionspartner die Ionen H_3O^+ und OH^-, Hydronium und Oxhydril, und das einzige entstehende Reaktionsprodukt ist Wasser. *) Da dessen Konzentration invariabel ist, haben wir in den Titrationen starker Säuren gegen starke Basen den einzigen Fall einer homogenen Titration, bei der c_0 eindeutig durch die Titrationsart bestimmt und

* Nach der jetzt ausnahmslos als zwingend anerkannten Umformung der Lehre von den Säure/Base-Gleichgewichten (BRØNSTED) ist das Wasser nicht nur durch seine hohe Dielektrizitätskonstante als physikalisch wirkendes Lösungsmittel sondern auch chemisch am Gleichgewicht beteiligt; es existieren nicht H^+ sondern H_3O^+ Ionen. Wir sollten also aufhören, von Wasserstoffionen zu sprechen; abgesehen von der sachlichen Korrektheit gewinnen wir damit sprachliche Kürze und Klarheit. Hydronium gibt es im Gegensatz zu Wasserstoff *nur* als Ion, wir

Literatur S. 171

von den Bedingungen des Einzelversuches unabhängig ist; es ist 10^{-7}, und durch diesen kleinen Wert erklärt sich die Steilheit der Titrationskurve in einem relativ breiten Gebiet um den Neutralpunkt. Messen wir aber die Reagenszusätze in 10^{-5} mval/ml für die Chlorid/Silber-Titration, in 10^{-7} für HCl/NaOH und in 10^{-8} für Jodid/Silber, so fallen alle drei Titrationskurven auf einander.

Die Titration einer schwachen Säure entspricht dem Schema

$$HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O \qquad (4)$$

und die einer schwachen Base der allgemeinen Gleichung

$$B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH + H_2O^+ \qquad (5)$$

In diesen Fällen bildet sich also nur ein Reaktionsprodukt, dessen variabele Konzentration bei der Berechnung von c_0 im Einzelfall berücksichtigt werden muss; das gleiche gilt natürlich für Verdrängungstitrationen, aber auch bei Komplexbildung

$$AgCN + CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- \qquad (6)$$

Bei den übrigen homogenen Titrationen bilden sich zwei Reaktionsprodukte, deren Konzentration in die Berechnung von c_0 eingeht (siehe Gl. 3).

Wir müssen deshalb *für die Errechnung von* c_0, nicht aber für die auf c_0 beruhenden Betrachtungen über Konzentrationsänderungen und Endpunktsschärfe, drei Gruppen von Titrationen unterscheiden, die sich in keiner Weise mit der bisher üblichen Einteilung decken.

I. Es bildet sich *ein* Reaktionsprodukt, dessen Konzentration *nur von der Titrationsart* abhängt; hier ist $c_0 = \sqrt{K}$.

In diese Gruppe gehören die Niederschlagstitrationen und die Titrationen von starken Säuren gegen starke Basen.

II. Es bildet sich *ein* Reaktionsprodukt, dessen Konzentration von Versuch zu Versuch variieren kann; hier ist $c_0 = \sqrt{K.C}$.

In diese Gruppe gehören die Komplexbildungen und die Titrationen von schwachen Säuren oder Basen gegen starke Basen oder Säuren.

III. Es bilden sich *zwei* Reaktionsprodukte von variabelen Konzentrationen; hier ist $c_0 = \sqrt{K.C_a'.C_x'}$.

---

können daher das Gleichgewicht an der Wasserstoffelektrode als Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Hydronium kennzeichnen, während wir sonst gasförmigem oder molekularem Wasserstoff und Wasserstoffionen sagen mussten, usw.

Nur im deutschen ist neben Hydronium auch Hydroxonium und statt Oxhydril meist Hydroxyl gebräuchlich; Hydronium und Oxhydril empfehlen sich, weil damit der störende Anklang zwischen den beiden Namen wegfällt.

Die BRØNDSTEDschen Anschauungen werden in den Darstellungen der pH-Lehre fast immer erwähnt aber dann mit der Bemerkung abgetan, dass sich durch sie an den quantitativen Beziehungen nichts ändere und es daher unnötig sei, einfachere Formeln durch kompliziertere zu ersetzen; in Wirklichkeit aber werden alle Ableitungen durch Uebergang zu den BRØNSTEDschen Formulierungen wesentlich vereinfacht.

Literatur S. 171

In diese Gruppe gehören alle übrigen homogenen Titrationen.

Die Konstante K der vorstehenden Formeln ist, wie die Betrachtung der Ableitung lehrt, in Gruppe I das Löslichkeitsprodukt des gebildeten Niederschlages bzw. das Ionenprodukt des Wassers. — In Gruppe II, die Komplexkonstante oder die Hydrolysenkonstante (Sättigungstitrationen) oder die Dissoziationskonstante (Verdrängungstitrationen) des Reaktionsproduktes. — Und in Gruppe III, die Gleichgewichtskonstante des Titrationssystems, Reaktionsprodukte im Nenner, Reaktionspartner im Zähler; diese Definition ist natürlich auch auf Gruppe II anwendbar.

Jede Darstellung des Titrationsvorganges hat sich auch bisher auf die Annahmen gestützt, dass die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bekannt und die Konzentration an Reaktionsprodukt(en) zum mindesten abschätzbar ist. Stammen diese nur aus der Titration selbst (Titration von Essigsäure oder Eisen(II)salz), so genügt hierfür ein erster, wenn auch roher Vorversuch; sind Reaktionsprodukte von vornherein vorhanden (Titration von freier Essigsäure im Natriumacetat oder von Eisen(II)- im Eisen(III)salz), so muss für eine genaue Endpunktsbetrachtung die Gesamtkonzentration an Reaktionsprodukten anderweitig abgeschätzt werden. Dass dies nötig und die Annahme dass es möglich ist, liegt jeder bisher gegebenen Darstellung des Titrationsverlaufs zu Grunde, genau wie der hier folgenden. Diese aber löst trotz ihrer Einfachheit das Fehlerproblem nicht getrennt für jede einzelne Titrationsart sondern allgemein.

III.

Wie gross wird der Titrierfehler, wenn die Endanzeige nicht bei c_0 sondern bei $n.c_0$ erfolgt ? Das ist die Frage auf die wir antworten wollen. Und unter „Fehler" wollen wir zunächst den Mehr- oder Minderverbrauch an Reagens in Millival je Milliliter tirierter Lösung verstehen (absoluter Fehler), um später auf den relativen Fehler in Prozent der titrierten Menge umzurechnen.

Um Unklarheiten zu vermeiden, wollen wir das Wort „Endpunkt" nur für den Punkt gebrauchen, an dem die Titration durch Zudrehen und Ablesen der Bürette tatsächlich *beendet wird*, nicht aber für den Punkt, an dem sie beendet werden müsste, um fehlerfrei zu werden. Dass gegen die unbedingt erforderliche Eindeutigkeit technischer Ausdrücke hier so vielfach gesündigt wird, liegt wohl an der Länge des korrekten Wortes für den theoretisch richtigen Endpunkt, Aequivalenzpunkt und, noch länger, Aequivalenzpunktskonzentration, was dazu verleitet, auch für diese kurz und falsch Endpunktskonzentration zu sagen (Ae.P. zu schreiben oder gar „der Aepee" im Vortrag zu sagen, ist sicher keine annehmbare Lösung des Problems). Schon vor Jahren habe ich für den Punkt, an dem Stoff und Reagens in äquivalenten oder „ausgeglichenen" Mengen vorhanden sind, der *„Ausgleich"* vorgeschlagen, und solange kein besserer angegeben wird, wollen wir diesen Ausdruck beibehalten.

Unser Fehlerproblem nimmt damit die Form an: Welche Reagens*menge* (mval/

Literatur S. 171

ml) ist erforderlich, um die Endkonzentration auf das n-fache der Ausgleichskonzentration zu bringen? Wobei „Menge" Ueberschuss oder Mangel bedeuten kann und n grösser oder kleiner als eins sein darf; ist es gleich eins, so wird die Titration fehlerfrei beendet.

Um die allgemeine Antwort auf diese Frage zu finden, gehen wir von der Ausgleichslösung aus und nehmen an, dass dieser r mval/ml an X (Gl. 2) zugesetzt werden. Hierdurch steigt die Konzentration an X von $x_0 = c_0$ auf x_r und, da ein Teil des zugesetzten X mit A reagiert, sinkt dessen Konzentration von $a_0 = c_0$ auf a_r. Die Summe aus der Zunahme an X und der Abnahme an A muss numerisch gleich der zugegebenen X-Menge sein, alles in mval/ml gemessen. Wir haben daher

$$r = x_r - c_0 + c_0 - a_r = x_r - a_r = x_r - c_0^2/x_r \quad \text{(Gl. 3)} \tag{7}$$

Da x_r, die fehlerhafte Endkonzentration, gleich $n \cdot c_0$ sein soll, bekommen wir

$$r_n = c_0\,(n - 1/n) \tag{8}$$

Diese Formel verbindet für alle symmetrischen Titrationen den „Titrierirrtum" (titrieren auf das n-fache der Ausgleichskonzentration) mit dem dadurch verursachten „Titrierfehler" (r mval/ml Mehr- oder Minderverbrauch an Reagens); für reziproke Werte von n entstehen gleich grosse, negative und positive Titrierfehler.

Die Frage nach der Umschlagsschärfe einer bestimmten Titrierung lässt sich somit unterteilen: „Wie gross ist der unvermeidliche Titrierirrtum", d.h. wie gross muss n sein, damit beim Uebergang von $1/n$ zu n eine deutlich erkennbare Endanzeige eintritt?" Das hängt von den Eigenschaften des verwendeten Indikators aber auch von der Erfahrung und Eignung des Beobachters ab. So wird z.B. der pH-Bereich, in dem Methyl-orange erkennbar umschlägt, für normale Beobachter durch Zusatz eines blauen Kontrastfarbstoffes merklich verkleinert (n sinkt ab), aber für einen völlig farbenblinden Beobachter (wie ich ihn allerdings in 40 Jahren nur einmal gefunden habe) bleibt auch dann, und selbst bei Anwendung des kontrastreichsten Farbindikators, n praktisch gleich ∞.

Der zweite Teil des Problems, wie bei gleichem Titrierirrtum der Titrierfehler von c_0 abhängt, ist durch Gl. 8 beantwortet: für $n \gg 1$ oder $n \ll 1$ ist er c_0 proportional, was bisher kaum als allgemein gültiger Satz ausgesprochen wurde; und ganz sicher wurde nicht beachtet, dass, wenn n grössenordnungsmässig eins nahe kommt, das heisst also, wenn die Abweichung der zugesetzten Reagensmenge von der Aequivalenz in die Grössenordnung der Kennkonzentration gerät, diese Proportionalität verloren geht. Die Behauptung, dass die Titrationskurven starker und schwacher Säuren wesensverschieden seien, ist darauf zurückzuführen, dass man bei den starken stets über das Gebiet fehlender Proportionalität hinweggesprungen ist, weil es hier in der Grössenordnung von 10^{-7} mval/ml liegt, während es bei den schwachen in die graphische Darstellung eingeschlossen wurde. Auch bei der Eisen(II)/Permanganat-Titration, die überdies unsymmetrisch und daher schwerer zu behandeln ist, hat man nur das Gebiet riesenhaften Reagensmangels

Literatur S. 171

und -Ueberschusses untersucht und von dort auf die Konzentrationsänderungen in der Ausgleichsgegend extrapoliert. Da bei dieser Titration der potentiometrische Umschlag (Maximum der Potentialänderung) und das Anfärben der Lösung nicht zusammenfallen, hat man die sonderbarsten Erklärungen dafür aufgestellt, warum der Farbumschlag zu spät komme. In wirklichkeit jedoch erfolgt der potentiometrische Umschlag zu früh[2].

Für mässige Titrierfehler, das heisst $n \leqslant 10$, ist der Zusammenhang zwischen Titrierirrtum und Titrierfehler bei symmetrischen Titrationen in Tabelle I dargestellt.

TABELLE I

TITRATIONSFEHLER ALS FUNKTION DES TITRIERIRRTUMS

Wird eine Titration beim n-fachen der theoretisch richtigen Ausgleichstitration beendet (Titrierirrtum $= n$), so entsteht ein Mehr- oder Minderverbrauch an Reagens (Titrationsfehler) von r_n Millival Reagens je Milliliter titrierter Lösung. — Die Tabelle gibt die zusammengehörigen Werte von n und r_n, ausserdem $\log n$ (Titrierirrtum im pH) und $E_n = 58 \log n$ (Titrierirrtum im Potential, in Millivolt). — Insbesondere die Betrachtung dieser letzten Linie zeigt, wie wichtig das Gebiet sein kann, in dem Reagensmangel oder -Ueberschuss nicht ein Vielfaches der Kennkonzentration sondern ihr kommensurabel sind; es ist daher nicht erstaunlich, dass dieses Gebiet zunächst für die Endpunktsinterpolation bei potentiometrischen Titrierungen studiert wurde.

n	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.5	3.0
r_n	0.357	0.685	0.975	1.245	1.500	2.100	2.667
$\log n$	0.08	0.15	0.20	0.26	0.30	0.40	0.48
E_n	4.6	8.7	11.6	15.1	17.4	23.2	27.1

n	4	5	6	7	8	9	10
r_n	3.750	4.800	5.833	6.857	7.875	8.889	9.900
$\log n$	0.60	0.70	0.78	0.85	0.90	0.95	1.00
E_n	34.8	40.6	45.2	48.7	52.2	55.1	58.0

IV

Gleichung 8, die schon vor Jahren abgeleitet wurde, wenn auch in unbeholfenerer Form, gab die erste differenzierbare Beziehung zwischen Reagenszusätzen und Konzentrationsänderungen einer Titration; sie ermöglichte es nachzuweisen, dass bei allen *symmetrischen* Titrationen, aber nur bei diesen, das Maximum der Konzentrationsänderung oder, anders ausgedrückt, das Minimum der Pufferung mit dem Aequivalenzpunkt (Ausgleich) zusammenfällt;

dass dagegen bei unsymmetrischen Titrationen (Eisen-Permanganat; Fällungstitrationen mit Ferrocyanid) das Maximum der Konzentrationsänderung bei einem Ueberschuss des Reaktionspartners eintreten *muss*, der mit der grösseren

Literatur S. 171

Molekelzahl in die Reaktion eintritt (also bei der Permanganattitration, bevor alles Eisen oxydiert ist), und dass dieser theoretisch bedingte Endpunktsfehler gross genug ist, um sich bei gewöhnlichen potentiometrischen Titrationen deutlich bemerkbar zu machen.

Da ferner die differenzierbare Gleichung c_0 enthält, die Gleichgewichtskonzentration der Reaktionspartner am Aequivalenzpunkt, und da C, die Konzentration der Reaktionsprodukte am Endpunkt analytisch bekannt ist, ermöglichte diese Ableitung, aus den messbaren Differentialquotienten dc/dr (Konzentrations-, Aenderung nach Reagenszusatz), die Gleichgewichtskonstanten der Titrierreaktionen, also Löslichkeitsprodukte und Dissoziationskonstanten, einfach und mit hervorragender Genauigkeit zu bestimmen[3,4].

Umgekehrt können wir nun, sobald die Gleichgewichtskonstante einer Titrierreaktion bekannt ist, die Pufferung der Endlösung und damit die Umschlagsschärfe der Titration ableiten, die der Pufferung umgekehrt proportional ist.

Hierfür aber ist es nötig auf einen Unterschied einzugehen, der bisher kaum betont worden ist und den ich, am Beispiel von Säure-Base-Gleichgewichten, den Unterschied zwischen Pufferung und Säure- oder Basen-Resistenz nennen möchte. Die Pufferung, mathematisch $dr/d\mathrm{pH}$, ist der Reagenszusatz, im mval/ml titrierter Lösung, an Säure *oder* Base, der das pH um eine Einheit ändern *würde*, wenn sich nicht durch diesen Zusatz die Eigenschaften der betrachteten Lösung bereits änderten. Pufferung bezieht sich also auf den Zusatz infinitesimaler Reagensmengen (Bedingung die mit guter Annäherung auch bei praktisch messbaren Zusätzen verwirklicht oder durch Extrapolation ermittelt werden kann); die Pufferung, geometrisch durch den Neigungswinkel *der* Tangente (es gibt nur *eine*) an die Titrationskurve gegeben, ist definitionsgemäss gleich für Zusatz von Säure oder Base (allgemein: jeden der beiden Reaktionspartner). Resistenz dagegen möchte ich auf solche Reagenszusätze angewandt haben, die zwar analytisch klein sind (d.h. duldbare, wenn auch messbare Titrierfehler bedingen), aber doch nicht infinitesimal an der Kennkonzentration gemessen. Und dabei ist es evident, dass Säure- und Basen-Resistenz verschieden sein können, oder genau genommen: sein müssen), sobald wir die Wirkung von Reagenszusätzen auf eine Lösung betrachten, die nicht am Ausgleich ist. Geben wir zu dieser Lösung, die bereits ohnedies besser gepuffert ist als die Ausgleichslösung, den Reaktionspartner, der schon im Ueberschuss ist, so treiben wir das System noch weiter vom Ausgleich fort, also in ein Gebiet immer stärkerer Pufferung hinein, und wir werden deshalb relativ grosse Reagensmengen brauchen, um eine bestimmte Konzentrationsänderung hervorzurufen; geben wir dagegen den Reaktionspartner zu, der bisher mangelte, so bewegt sich das System auf den Ausgleich zu, das heisst in der Richtung abnehmender Pufferung, und es erfolgt bereits mit geringeren Reagenszusätzen eine merkliche Aenderung in den Konzentrationen der frei verbleibenden Reaktionspartner. Geometrisch haben wir *zwei* Sekanten der Titrationskurve von verschiedener Steilheit. (Praktische Beispiele am Schluss).

Literatur S. 171

In der Ausgleichslösung dagegen bringen gleiche Zusätze an jedem der Reaktionspartner gleiche Konzentrationsänderungen hervor, gleichgültig ob es sich um infinitesimale oder kleine aber merkliche Veränderungen handelt; wir wollen daher zunächst diesen Fall betrachten. Welche Konzentrationsänderung kann analytisch sicher erkannt werden? Das ist die erste Frage, die wir beantworten müssen, eine Frage die keine theoretische Antwort zulässt sondern nur eine Abschätzung, insbesondere wenn wir sie nicht für einen bestimmten Indikator sondern für die Endanzeige im allgemeinen beantworten wollen. Man wird aber kaum fehlgehen, wenn man behauptet: Liegen 1/3 des Indikators in der Form I und 2/3 in der Form I' vor (Molekül und Ion bei acidimetrischen Indikatoren, oxydierte Form und reduzierte in Redox-Systemen) und kehrt sich dies Verhältnis um, so wird die Aenderung sicher zu erkennen sein; da beim Zusammenfallen von Halbwert des Indikators und Ausgleich (das bedeutet, dass der genau richtige Indikator gewählt wurde) an diesem beide Indikatorformen in gleichen Mengen vorhanden sind, heisst dies, der Indikator schlägt deutlich um in der Zone zwischen $n = {}^1/_2$ und $n = 2$; aus Tabelle I ersehen wir, dass zum Durchlaufen dieser Zone ein Reagensmangel bis -Ueberschuss von 1.5 c_0 erforderlich ist. * Zur Anschaulichkeit: die Zone entspricht 0.3 im pH vor Aequivalenz bis 0.3 nach Aequivalenz, also einer gesamten pH-Aenderung von 0.6. Titriert man starke Säuren und Basen gegeneinander, so sollte, da $c_0 = 10^{-7}$ ist, bei Verwendung von Neutralrot, Rosolsäure oder Bromthymolblau der Umschlag mit einem Tropfen von 0.03 ml 0.001 *N*-Lösung auf 200 ml Gesamtvolumen deutlich eintreten. ($3 : 2 \cdot 10^{-2-3-2} = 1.5 \cdot 10^{-7}$). Wenn, was leicht vorkommen kann, etwas grössere Reagensmengen zur deutlichen Erkennung des Umschlags benötigt werden, so liegt dies selbstverständlich daran, dass bei einem so schwach gepuffertem System kleinste Mengen puffernder Verunreinigungen (CO_2 oder NH_3) die Umschlagschärfe weitgehend schwächen können.

Wichtiger werden deshalb diese Berechnungen dort, wo das Hauptsystem an sich merklich puffert, so dass die theoretisch für den Umschlag errechneten Reagensmengen näher an die praktisch erwünschte Analysengenauigkeit herranrücken. Titriert man Ammoniak mit HCl oder Essigsäure mit NaOH, so ist für n/20-Endlösung $c_0 = 10^{-5}$ ($h = C_{\text{Ammoniak}}$ im ersten Falle, $oh = C_{\text{Essigsäure}}$ im zweiten; von unerheblichen Dezimalziffern kann abgesehen werden); unter Verwendung des genau richtigen Indikators müssen also diese Lösungen mit einem Tropfen n/10-Lösung auf 200 ml deutlich umschlagen, und das tun sie in der Tat.

---

* S llte in irgend einem praktischen Falle, infolge besonderer Unempfindlichkeit oder Empfindlichkeit des Beobachters oder Indikators (physikalische Endanzeige, z.B.) eine vollkommen andere Schwankungsbreite der Konzentration zur Endpunktserkennung erforderlich sein oder genügen, so bleibt doch immer bestehen, dass der erforderliche Reagensüberschuss als ein bestimmtes Vielfaches der Kennkonzentration definiert werden kann; an den im folgenden gegebenen Betrachtungen würden sich also nur die Zahlenwerte nicht aber die Zusammenhänge ändern.

Literatur S. 171

Haben wir dagegen in ungefähr gleicher Konzentration das Salz einer noch wesentlich schwächeren Base, wie etwa Pyridin, so steigt c_0 abermals um angenähert zwei Zehnerpotenzen; wir werden daher, selbst unter Anwendung des genau richtigen Indikators etwa 0.03 ml Normal-Lösung auf 20 ml Endvolumen für den völligen Umschlag brauchen.

Neu an diesen Ergebnissen ist bisher nur die Ableitung, die erstens eine gemeinsame Darstellung für alle Titrationsarten ermöglicht (wir brauchen ja nur statt Base und Säure Stoff und Reagens und statt Indikator Endanzeige zu sagen), und die es weiterhin gestattet, den Einfluss der Endkonzentration viel sicherer zu erkennen und darzustellen, als es bisher geschehen ist; finden wir doch immer noch in analytischen Lehrbüchern die Angabe, dass in schwierigen Fällen mit besonders verdünnten Lösungen zu arbeiten sei, obwohl dies längst widerlegt ist. Aus der folgenden Ableitung geht klar hervor, dass Verdünnen in all den Fällen schädlich ist, in denen nicht etwa die Titrationsreaktion in konzentrierter Lösung unstöchiometrisch verläuft.

Die „kritische Reagensmenge", so wollen wir die Reagensmenge nennen, die zum Hervorbringen einer bestimmten Konzentrationsänderung, also für den erkennbaren Umschlag benötigt wird, ist in allen Fällen dem Endvolumen V direkt proportional; ausserdem aber ist sie, wie hier hervorgehoben wurde, c_0 proportional; nur wenn $c_0 \cdot V$ mit steigendem V irgendwo abnähme, könnte also willkürliches Verdünnen die kritische Reagensmenge herabdrücken. Das ist aber nirgends der Fall.

Bei Gruppe I (starke Säuren und Basen; Niederschlagstitrationen) ist c_0 unabhängig von der Verdünnung, da es nur durch die Titrationsart bestimmt wird; hier nimmt also die kritische Reagensmenge und mit ihr der Titrationsfehler proportional dem Endvolumen. d.h. proportional jeder unnötigen Verdünnung zu; wir müssen das Wort „unnötig" hinzufügen, da bei den Niederschlagstitrationen in zu konzentrierter Lösung Adsorptionserscheinungen den stöchiometrischen Verlauf hindern *können*. Aber das muss in jedem Fall erst nachgewiesen werden, während vielfach, ohne jede Begründung angenommen wurden, dass starkes Verdünnen in jedem Falle die Titration genauer mache.

In Gruppe II ist, bei gegebener Menge an Reaktionsprodukt, c_0 umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus V, und da die kritische Reagensmenge $c_0 V$ proportional ist, nimmt diese mit Quadratwurzel aus V zu. Die Umschlagsschärfe nimmt also mit der Quadratwurzel aus der Verdünnung ab. Was dies für die so wichtigen Titrationen schwacher Säuren oder Basen bedeutet, sei an einem praktischen Beispiel gezeigt.

Es mögen, vielleicht durch Wasserdampfdestillation, 100 ml der Lösung einer Base von der ungefähren Stärke des Pyridins vorhanden sein, die etwa 1 mval Base enthalten. Man findet vielfach, ohne jede Begründung, dass man „am zweckmässigsten mit einer Reagenslösung titriert, die ungefähr die Konzentration der titrierten Substanz hat." Tut man dies, so verbraucht man 100 ml N/100-Säure und hat am Endpunkt 200 ml N/200-Salz. Kennkonzentration (der gebil-

Literatur S. 171

deten Hydrolysenprodukte) ist, in 1under Zahl, $c_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ mval/ml; kritische Reagensmenge ist demnach $1.5 \cdot c_0 V = 3 \cdot 10^{-2}$ mval = 3 ml n/100-Lösung = 3 % des Reagensverbrauches. Die Titrations kann also nur auf etwa 3 % genau werden. — Titriert man statt dessen mit einer Normal-Lösung, so sinkt das Endvolumen praktisch auf die Hälfte, c_0 multipliziert sich mit $\sqrt{2}$, und die kritische Reagensmenge dividiert sich durch $\sqrt{2}$, womit der Titrierfehler bereits von 3 % auf 2.1 % zurückgeht. (Das sind 0.02 ml auf ungefähr 1 ml Reagensverbrauch; der Messfehler kommt also bei Verwendung einer normalen Mikrobürette gegenüber dem Titrierfehler nicht in Betracht.)

Unendlich viel weiter kann man aber kommen, wenn man folgendes bedenkt. Säuren oder Basen von p$K = 7$ sind ebenso weitgehend dissoziert wie ihre Salze hydrolysiert sind; bei gleicher Konzentration ist also c_0 in der Lösung der freien Säure oder Base und des Salzes gleich, und daher ist bei der Sättigungstitration und der Verdrängungstitration gleiche Genauigkeit erreichbar. Ist p$K<7$, so ist die Sättigungstitration genauer, und ist p$K>7$, so ist die Verdrängungstitration genauer. Im Falle des Pyridins, mit p$K \backsim 9$, kann der Verdrängungsendpunkt rund 100 mal genauer bestimmt werden als der Sättigunsendpunkt; der an ihm begangene Fehler ist daher genenüber dem anderen zu vernachlässigen. — Ferner lassen sich selbstverständlich die Konzentrationen einer ungefähr normalen Salzsäure und Natronlauge mit einer Genauigkeit vergleichen, die keinerlei Fehler in eine Differenztitration mit diesen Lösungen bringt, am möglichen Fehler einer Pyridintitration gemessen. Man gebe also zu der N/100-Pyridinlösung einen so grossen Ueberschuss an bekannter Normal-Salzsäure, dass beim Eindampfen kein Pyridinverlust zu befürchten ist, und konzentriere nun auf ein ganz kleines Volumen; dann titriert man den Ueberschuss an Säure mit Natronlauge zurück (erster, mit dem üblichen Titrierfehler behafteter Umschlag); darauf das gebildete Salz mit weiterer Lauge auf freies Pyridin (praktisch fehlerfreier Umschlag); nun kann man wieder mit Säure auf Salz titrieren und diese „Umkehrtitrationen" beliebig oft wiederholen. Ist das mittlere Volumen an den Endpunkten etwa 10 ml, so dividiert sich der frühere Fehler der Einzelbestimmung am Salzpunkt durch $\sqrt{20}$, sinkt also von 3 % auf 0.67 %, und der Fehler des Mittelwertes aus den wiederholten Bestimmungen kann noch viel kleiner sein.

Bei der dritten Gruppe (zwei Reaktionsprodukte variabler Konzentration) bleibt $c_0 V$ mit wechselnden V konstant; hier wird unnötiges Vergrössern von V die Endpunktsschärfe dann vermindern, wenn die Eigenfarbe des Reagensüberschusses als Endanzeige dient, dagegen sollte es bei Indikatortitrationen keine Rolle spielen; immerhin ist der Einfluss von Verunreinigungen im Verdünnungswasser zu beachten.

V.

Man hat bisher, wenn man das Problem des titrierens mit „falschem" Indikator behandelte, immer nur die *Reagensmengen* in betracht gezogen, die als *Mangel*

Literatur S. 171

oder Ueberschuss ins Spiel kommen, wenn die Bestimmung nicht an der Ausgleichskonzentration, in unsrer Ausdrucksweise c_0, sondern an einer fehlerhaften, $n \cdot c_0$ beendet wird; nicht beachtet wurde der wichtige Umstand, dass auch die Umschlagsschärfe dadurch beträchtlich leiden kann, dass also die Erkennung des Endpunktes unsicherer und der mögliche Fehler dadurch noch grösser wird. Wir kommen zu dieser Einsicht, indem wir berücksichtigen, dass massgeblich für den Umschlags*effekt* E nicht die Konzentrationen sondern ihre Logarithmen sind (pH-Werte, Elektrodenpotentiale) und deshalb die Gleichungen

$$r_n = c_0(n - n^{-1}) \text{ (siehe unter III)} \tag{8}$$

$$\text{und } E = \log c/c_0 = \log n \tag{9}$$

differenzieren. Sollen nur Vergleichswerte für die relative Pufferung an verschiedenen Punkten der Titration abgeleitet werden, so vereinfacht sich die Rechnung durch Einführung von

$$r' = r/c_0 = n - n^{-1} \text{ und } E' = \ln n \tag{8a, 9a}$$

und man erhält aus

$$dr'/dn = 1 + n^{-2} \qquad dE'/dn = n^{-1} \tag{10, 11}$$

$$\frac{dr'}{dE'} = n + n^{-1} \qquad \frac{d^2r'}{dE'^2} = n - n^{-1} \qquad \frac{d^3r'}{dE'^3} = n + n^{-1} \tag{12, 13, 14}$$

Die zweite Ableitung wird null für $n = 1/n$, also $n = 1$ und die dritte ist positiv; also hat die Pufferung für $n = 1$, das heisst im Ausgleich ein Minimum, wie man das seit Einführung der potentiometrischen Endpunktsbestimmung immer angenommen hat. Man hat das gleiche aber auch für unsymmetrische Titrationen vorausgesetzt, und führt man die entsprechende Rechnung für diesen Fall durch, so sieht man, dass hier das Minimum der Pufferung, also das Maximum der Potentialänderung *nicht* in den Ausgleich fällt.

Führt man den Modul der dekadischen Logarithmen und c_0 in Gl. 12 ein, so erhält man

$$dr/dE = 2.3\, c_0(n + n^{-1}) \tag{15}$$

Die Pufferung im Ausgleich ($n = 1$) ist also $P_0 = 4.6\, c_0$.

Das Verhältnis zwischen der Pufferung am Ausgleich und an anderen Stellen der Titration ist durch die Gleichung gegeben

$$P_n/P_0 = \tfrac{1}{2}(n + n^{-1}) \tag{16}$$

Der Quotient geht mit wachsendem n gegen $^1/_2\, n$ und weicht für $n<0.1$ oder $n>10$ um weniger als 1 % von $^1/_2\, n$ ab. Tabelle II zeigt graphisch die Annäherung des Reziproken an $2\, n$.

Titriert man unter Verwendung eines ungeeigneten Indikators auf eine falsche Endkonzentration, so entsteht demnach nicht nur ein Fehler im Reagensverbrauch

Literatur S. 171

sondern überdies noch eine wesentlich stärker als nötig gepufferte Lösung. Die Umschlagsschärfe leidet, und zu der systematischen Abweichung der Ergebnisse vom richtigen Wert kommt noch eine stärkere Streuung der Einzelwerte. Die Ansicht dass man für alle „gewöhnlichen Titrationen" mit zwei Indikatoren, Methylorange und Phenolphthalein auskommen könne, war vielleicht 1910 vertretbar; heute muss der Analytiker wissen, dass und warum Ammoniak nicht mit Methylorange sondern mit Methylrot titriert werden soll. Wenn LUNGE 1905 als Norm gab, dass man selbstverständlich unter allen Umständen die Einstellung

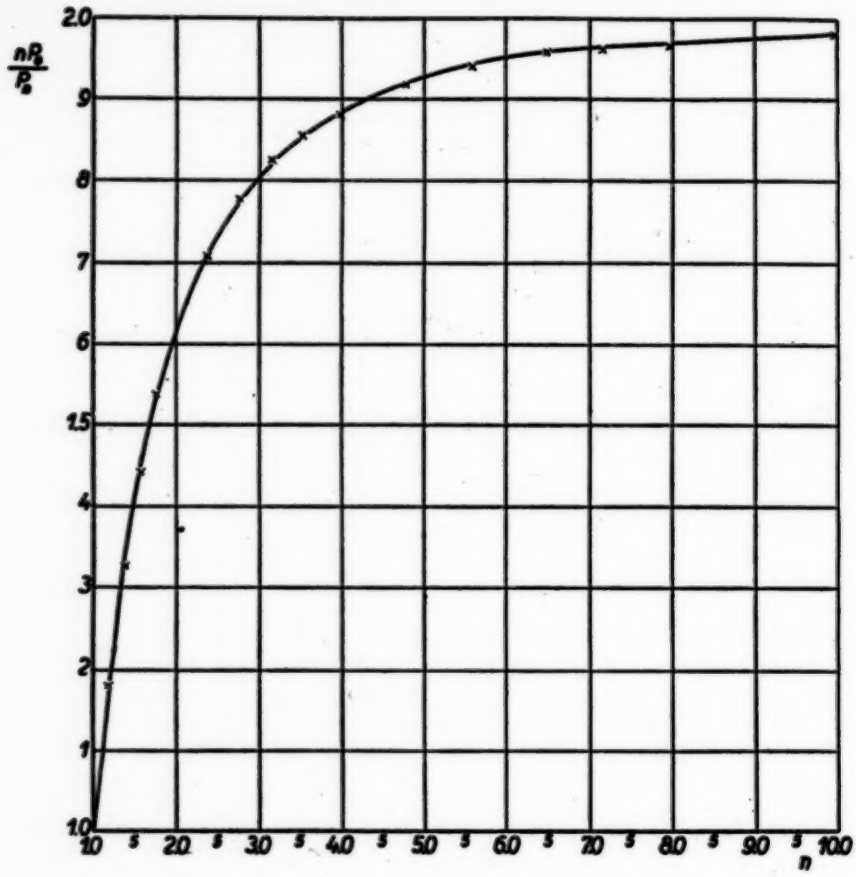


Abb. 1

Die Pufferkapazität einer auf genaue Aequivalenz titrierent Lösung (P_0) ist kleiner als die Kapazität (P_n) einer Lösung, die unkorrekt auf $n \cdot c_0$ statt auf c_0 titriert wurde; der Umschlag ist deshalb in der falsch titrierten Lösung schleppend. — Der Quotient P_n/P_0 steigt steil an, wenn sich n nur wenig von eins entfernt, und geht mit wachsendem Unterschied gegen $n/2$. Die Kurve, in der der reziproke Wert mit n multipliziert aufgetragen ist, zeigt anschaulich diese Zunahme; den Quotienten P_n/P_0 selber erhält man, indem man die Ordinaten durch die Abszissenwerte teilt.

Literatur S. 171

der Normalsäure mit demselben Indikator vornehmen müsse, den man später in der Praxis verwenden wolle, so darf uns der Respekt vor dem grossen Forscher nicht dazu verleiten, das heute noch als richtig anzuerkennen; vielmehr müssen wir annehmen, dass gerade ein LUNGE *im Besitz unsrer heutigen Kenntnisse* anders urteilen würde. Eine Säure „einstellen" heisst ihren tatsächlichen Gehalt an wirksamen Stoff ermitteln, und eine Salzsäure von 3.645 g HCl im Liter *ist* 0.1 normal. Die Behauptung dass diese Salzsäure einen von 0.1 verschiedenen Wirkungswert habe, wenn sie bei Titrationen mit Dimethylgelb verwendet wird, oder, reziprok ausgedrückt, dass dem Indikator Dimethylgelb ein konstanter Fehler eigen sei, den man ein für alle Male ermitteln und dann bei allen Titrationen in Rechnung stellen könne (BÖTTGER, 1922) kann heute nicht mehr aufrecht erhalten werden *. Selbstverständlich entsteht ein Mehrverbrauch an Salzsäure, wenn Natriumkarbonat unter Auskochen von Kohlensäure zu Dimethylgelb titriert wird, denn wir müssen ja eine Lösung, *die neutral sein sollte*, auf ein pH von ungefähr 3.9 bringen (beginnender Umschlag), das heisst etwa $1.26 \cdot 10^{-4}$ millival/ml Säure zugeben, um vom richtigen *Ausgleich* auf den falschen *Endpunkt* zu kommen; das hatte BÖTTGER als „Indikatorfehler" des Dimethylgelb gedeutet; titriert man aber mit der gleichen Salzsäure Pyridin, so dass die Endlösung etwa $N/20$ ist, womit der Ausgleich bei pH = 3.2 liegen sollte, und auf die Mittelfarbe des Dimethylgelb, so wird die Titration praktisch ohne systematischen Fehler durchgeführt; die Salzsäure arbeitet mit ihrer auf völlig andere Weise ermittelten tatsächlichen Normalität von 0.10000 N, und der Indikator hat seinen „Fehler" verloren **.

Kein Indikator hat einen konstanten Fehler; der Fehler kommt durch seine falsche Anwendung, d.h. durch die Differenz zwischen Ausgleich der Titration und Halbwert des Indikators zu stande.

Gegenüber der auch heute noch anzutreffenden Behauptung, dass man bei „normalen" Analysen, alles was im alkalischen umschlägt mit Phenolphthalein, alles was im sauren umschlägt mit Methylorange, und alles, was am Schluss neutral reagiert, mit jedem dieser Indikatoren titrieren könne, ist geltend zu machen, dass damit wohl die heute „normale" Genauigkeit weit unterschätzt wird und dass die Wahl eines unrichtigen Indikators nicht nur zu fehlerhaften Endwerten sondern auch zu schleppenden Umschlägen führt. Es bedeutet nicht eine Komplizierung sondern eine Vereinfachung massanalytischen Arbeitens, wenn man

* Bei der Niederschrift der Ueberlegungen, die mich seit einigen Jahren beschäftigen und die ich *hier* als bemerkenswert empfinde, habe ich mich mehrfach gefragt, ob sie nicht in andern Ländern längst Gemeinplätze sind; dies Bedenken ist vor kurzem schlagend widerlegt worden[1].

** Selbstverständlich hat eine *karbonathaltige* Natronlauge zwei verschiedene Wirkungswerte, wenn einmal das Karbonat bis zum CO_2 ein andermal aber nur bis zum Bikarbonat ausgenutzt wird, also bei Titrationen mit Methylorange einerseits und Phenolphthalein anderseits. Das hat aber nichts mit „Indikatorenfehlern" zu tun. Eine *karbonatfreie* Lauge, die bei der Einstellung auf Oxalsäure mit Phenolphthalein 0.10000 normal gefunden wurde, ist 0.10000 normal auch wenn sie zu Rücktitrieren eines Säureüberschusses bei einer Ammoniakbestimmung (Methylrot) oder Anilinbestimmung (Methylorange) verwendet wird.

Literatur S. 171

statt zweier Indikatoren (deren sogenannte Fehler dann für verschiedenartige Bedingungen bekannt sein müssen) eine gut abgestufte Serie vorrätig hält, um aus dieser für jedes Titrationsverfahren den zu wählen, dessen Umschlag (am besten: Halbwert) dem Ausgleich der Titration *am nächsten* liegt. Dass man niemals den *genau richtigen* Indikator wird wählen können, weil man ja dafür das Analysenergebnis einschliesslich Gehalt an Nebenstoffen, Aktivitätskoeffizienten usw. kennen müsste, beweist nur die Ueberlegenheit der physikalischen Endpunktsbestimmungen, nicht aber die Zulässigkeit gröberer als unbedingt unvermeidlicher Fehler in der Indikatorwahl.

Um zu sehen, wie stark eine fehlerhafte Indikatorwahl, selbst wenn der Fehler nicht himmelschreiend ist, dass Ergebnis beeinflussen kann, greifen wir auf das Beispiel der Ammoniak-Titration zurück und nehmen an, dass statt des korrekten Methylrot, wie noch vielfach üblich, mit Methylorange titriert wird, also statt auf pH = 5 auf pH = 4 (es genügt, mit diesen runden Zahlen zu rechnen). Wir wollen ferner zu gunsten des Methylorange annehmen, dass wenigstens seine geringere optische Umschlagsschärfe durch Anwendung einer Kontrastfarbe ausgeglichen wird (Zusatz von Indigo oder Methylenblau oder blaues Glasfilter); selbst dann wird nicht nur mehr Säure bis zum Umschlag verbraucht, rund 0.1 ml $N/10$-Lösung auf 100 ml Endvolumen, sondern auch der Umschlag wird wesentlich unschärfer: ist am richtigen Endpunkt 1 Tropfen Reagens erforderlich, um eine sicher erkennbare Farbänderung hervorzurufen, so sind es am falschen Endpunkt 5 Tropfen. An einer derartigen Lösung kann man übrigens ausgezeichnet den Unterschied zwischen Säure-und Basenresistenz studieren, die bei Ammoniumchlorid und Methylrot (Endpunkt = Ausgleich) identisch und bei Methylorange (Endpunkt ist saurer als Ausgleich) deutlich verschieden sind. Bei beiden Indikatoren kann man es durch ein passendes Mischungsverhältnis mit Methylenblau erreichen, dass sie am Halbwert neutral grau, im sauren purpur und im alkalischen grün sind. Hat man Ammonchlorid und die zu vergleichenden Indikatoren auf grau titriert und teilt man nun diese Lösungen in drei Teile, um einen als Vergleichslösung aufzuheben, während man dem zweiten Säure und dem dritten Lauge zufügt, so wird man finden, dass Methylrot mit gleichen Mengen Säure und Lauge auf Farben kommt, die von grau deutlich verschieden sind. Beim Methylorange ist merklich mehr Säure erforderlich, um ein vom grau verschiedenes purpur zu erhalten, als Lauge, damit die Lösung grün erscheine. Das ist aber nun nicht etwa eine Eigenschaft des „schlechten" Indikators, sondern der *verfehlten Kombination* von Ammoniumsalz mit Methylorange; titriert man Anilin oder Pyridin so zeigt die Lösung bei Anwendung von Methylorange (das hier angebracht ist) gleiche Resistenz gegen Säure und Base, während nun Methylrot rasch von grau nach purpur und langsam von grau nach grün umschlägt; hier fehlt am Umschlag des Methylrot Säure an Aequivalenz, und deshalb ist die Resistenz dieser Lösung geringer gegen Säuren als gegen Basen.

Literatur S. 171

ZUSAMMENFASSUNG

Aus der Gleichgewichtskonstante der Titrierreaktion kann man die Pufferkapazität der genau austitrierten Lösung errechnen, und indem man sich auf diese stützt, gelangt man zu einer Theorie der „Endpunktsschärfe", die allgemein auf die verschiedenen Titrationsverfahren anwendbar ist (Säure-Base, Redox, Fällungen usw.). Die so erhaltenen Ergebnisse sind genauer als die Annäherungen, die bisher aus dem Studium der Lösungen weiter ab vom Aequivalenzpunkt erhalten wurden.

Titriert man unter Verwendung eines ungeeigneten Indikators, so entsteht nicht nur ein Mehr- oder Minderverbrauch an Reagens, sondern es leidet überdies die Endpunktsschärfe, und zwar *beträchtlich*, weil die Pufferkapazität der titrierten Lösung an jedem anderen Punkte grösser ist als am Aequivalenzpunkt.

SUMMARY

The buffer capacity of the final solution (exactly titrated to equivalence) of a titration can be calculated from the equilibrium constant of the titrating reaction. It enables us to establish a theory of the "end point sharpness" applicable universally to the different classes of titrations (acidimetric, redox, precipitations, etc.). The results are more accurate than the approximations derived up to now from the study of the titrated solution further off the equivalence point.

The use of an inproper indicator will not only produce erroneous values (high or low) in the titration but at the same time lessen *considerably* the sharpness of the color (etc.) change at the end point as the buffer capacity of the titrated solution is greater at any than the equivalence point.

RÉSUMÉ

La capacité „tampon" d'une solution, peut être calculée à partir de la constante d'équilibre de la réaction de titration. On parvient à développer une théorie de la „netteté du virage", applicable aux différentes titrations (acide-base, rédox, précipitations, etc.). Les résultats obtenus sont plus précis que les approximations basées sur l'étude usuelle des zones, plus éloignées du point d'équivalence.

L'application d'un indicateur mal choisi donne lieu non seulement à des erreurs, par excès ou par défaut, dans le volume de réactif qui produit le virage, mais encore fait diminuer *notablement* la netteté de celui-ci, car la capacité tampon de la solution s'accroit en s'éloignant du point d'équivalence.

RESUMEN

La capacidad de amortiguar de una solución titulada, en su punto de equivalencia, se calcula fácilmente a base de la constante de equilibrio de la reacción de titulación. Basándose en esta capacidad, se desarrolla una teoría general de la „brusquedad del vire", aplicable universalmente a las diferentes clases de titulaciones (ácidos y bases, redox, precipitaciones, etc.). Se obtienen resultados más exactos que las aproximaciones usuales, derivados del estudio de soluciones lejos del punto de equivalencia.

El uso de un indicador impropio para una titulación determinada produce no solamente resultados erróneos (gasto excesivo o menor de reactivo) sino disminuye, al mismo tiempo y *considerablemente*, la brusquedad del vire, porque la capadidad de amortiguar de la solución titulada es notablemente mayor fuera del punto de equivalencia que en éste.

LITERATUR

[1] ERNA BRENNECKE, *Neuere massanalytische Methoden*. Ferdinand Enke, Stuttgart, 1951. S. 2, 3, 8, 11 usw.

[2] F. L. HAHN UND M. FROMMER, *Z. phys. Chem.*, 127 (1927) 1; siehe S. 33/41.

[3] F. L. HAHN UND R. SCHULZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 166 (1927) 213.

[4] F. L. HAHN UND R. KLOCKMANN, *Z. phys. Chem.*, 146 (1930) 373; 151 (1931) 80.

Eingegangen den 21. April 1952

UTILISATION DES COURBES DE POLARISATION DANS LES DOSAGES ÉLECTROCHIMIQUES*

I. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

par

R. GAUGUIN

(avec la collaboration de G. CHARLOT ET J. COURSIER)

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Paris (France)

Les phénomènes d'oxydo-réduction aux électrodes sont à la base de nombreux procédés de dosage ou d'analyse des phénomènes. Des méthodes nouvelles, ou des variantes apportées aux méthodes anciennes, ont été récemment proposées. Il faut reconnaître qu'une certaine confusion existe parfois tant dans les dénominations que dans les explications proposées ou dans la mise en œuvre de certaines méthodes. C'est en particulier le cas de la méthode du „dead stop end point", de méthodes voisines récemment proposées ou de certains aspects de la coulométrie.

Nous avons pensé, à l'occasion de nouvelles méthodes d'analyse proposées par ce laboratoire[1, 2, 3, 5], qu'il pourrait être utile de tenter une classification de ces méthodes, accompagnée de leur justification théorique. Ainsi, les possibilités nouvelles qu'elles apportent pourraient être envisagées plus logiquement et plus utilement.

Comme on le sait, le plus souvent les réactions d'oxydo-réduction ne peuvent être réalisées en un temps acceptable qu'irréversiblement. Les problèmes sont donc le plus souvent du domaine de la cinétique, les courbes de polarisation $i = f(E)$ prennent alors toute leur importance pour l'explication et la prévision des phénomènes[4, 5, 6].

Les diverses méthodes électrochimiques

Rappelons que l'électrolyse est utilisée en analyse sous diverses formes.

1. Pour réaliser quantitativement des réactions:

a. sous la forme classique, on l'utilise pour effectuer des séparations, par exemple dépôt d'un métal à une électrode.

---

* Ce travail entre dans le cadre du programme du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques: Application des courbes de polarisation à la Chimie Analytique.

Bibliographie p. 184

b. sous une forme plus moderne, la coulométrie, on effectue une réaction d'oxydo-réduction par électrolyse et on détermine la quantité correspondante d'électricité.

2. La plupart des méthodes électrochimiques modernes (potentiométrie, ampérométrie, polarographie) utilisent les phénomènes d'électrolyse à une électrode pour déterminer ou pour suivre des concentrations. L'électrode, dans ces conditions, est *indicatrice* d'une concentration et les phénomènes d'électrolyse doivent mettre en jeu une partie négligeable des corps dosés.

La connaissance des courbes de polarisation est fondamentale dans tous les cas.

Avant d'aborder les méthodes d'analyse elles-mêmes nous préciserons certaines propriétés des courbes de polarisation.

Définitions

Les courbes de polarisation représentent les variations de l'intensité du courant (ou mieux de la densité de courant) en fonction du potentiel pris par l'électrode considérée.

L'anode est l'électrode par laquelle partent les électrons vers l'extérieur. Les phénomènes d'oxydation y prédominent par rapport aux phénomènes de réduction.

La cathode est l'électrode à laquelle les réductions prédominent.

Nous comptons le courant anodique positivement et le courant cathodique négativement.

Les potentiels croissent vers les milieux plus oxydants et nous les rapportons à l'électrode normale à hydrogène.

D'une manière générale, l'électrolyse met en jeu plusieurs phénomènes dont les principaux sont: l'échange d'électrons à l'électrode et le déplacement des ions ou molécules au sein de la solution[7]. Le phénomène le plus lent fixe la vitesse de l'électrolyse.

Dans les conditions correspondant à ce que nous appellerons l' „électrolyse idéale", la vitesse d'électrolyse est uniquement fixée par une réaction lente d'échange d'électrons à l'électrode.

Enfin nous dirons qu'un réducteur est „irréversible" lorsque l'oxydant antagoniste n'est pas réductible en solution. Nous verrons ci-dessous dans quelle limite cette approximation est utilisable.

Courbes de polarisation d'un réducteur „irréversible"

Nous supposons que ce réducteur est seul en solution et que le solvant n'intervient pas pour échanger des électrons.

„Electrolyse idéale". Dans ces conditions à l'anode la densité de courant i et le potentiel E sont reliés en principe par la relation:

$$i = kn_T F \; |\mathrm{Red}| \; e^{\frac{\beta_{nF}}{RT} E} \qquad (1)$$

Bibliographie p. 184

k est une constante qui dépend en particulier du choix de l'origine des potentiels; |Red| est l'activité du réducteur dans la solution supposée homogène, β le coefficient de transfert, n_T est le nombre total d'électrons mis en jeu à l'électrode: $Red - n_T\, e \rightleftharpoons Ox$; n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction intermédiaire la plus lente: $n \leqslant n_T$.

Influence de la migration et de la diffusion. Dans la pratique, l'activité $|Red|_{el}$ du réducteur au voisinage de l'électrode est inférieure à celle de la solution supposée homogène, et l'équation (1) doit s'écrire

$$i = k\, n_T\, F\, |Red|_{el}\, e^{\frac{\beta_n F}{RT}E} \qquad (1')$$

Sous l'action du champ électrique, l'ensemble des ions en solution se déplace dans un sens uniquement commandé par le signe de leur charge (phénomène de migration). Les ions électrolysés ne participent en général que pour une partie à ce transport de courant: leur concentration au voisinage de l'électrode diminue donc. Il apparaît le phénomène de diffusion qui engendre le déplacement du réducteur des régions où il est concentré vers l'électrode où la concentration est plus faible.

On atteint rapidement un état de régime pour lequel la concentration du réducteur à l'électrode $|Red|_{el}$ est inférieure à sa concentration dans la solution mais reste constante. A ce moment la quantité de réducteur qui disparaît par oxydation est égale à la quantité, comptée algébriquement, qui arrive à l'électrode par migration et par diffusion.

Le bilan est traduit par l'équation

$$-\frac{i}{n_T F} - \frac{ti}{ZF} + k_d\, (|Red| - |Red|_{el}) = 0 \qquad (2)$$

où t est le nombre de transport du corps électrolysé, Z sa charge (comptée algébriquement) et k_d le coefficient de diffusion du réducteur.

La combinaison des équations (1') et (2) permet d'obtenir

$$i = \frac{k\, n_T\, F\, |Red|\, e^{\frac{\beta_n F}{RT}E}}{1 + \frac{k}{k_d}\, e^{\frac{\beta_n F}{RT}E}\left(1 + \frac{n_T t}{Z}\right)} \qquad (3)$$

La courbe de polarisation correspondante est représentée Fig. 1. Lorsque E augmente i tend vers une limite

$$i_l = \frac{k_d\, n_T\, F\, |Red|}{1 + \frac{n_T t}{Z}} \qquad (4)$$

A ce moment la vitesse de l'électrolyse est uniquement fixée par la vitesse de la diffusion, la densité de courant est pratiquement indépendante du potentiel (courbe BC, Fig. 1).

Bibliographie p. 184

Si l'on représente par i_e la densité de courant observée dans les conditions d'„électrolyse idéale" (courbe OD, Fig. 1):

$$i_e = k\, n_T F \left|\mathrm{Red}\right| e^{\frac{\beta n F}{RT} E},$$

l'équation (3) peut se mettre sous la forme

$$i = \frac{i_e}{1 + \frac{i_e}{i_l}} \qquad (5)$$

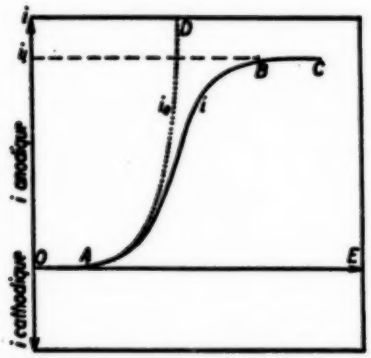


Fig. 1. Courbe de polarisation d'un réducteur „irréversible"
i = densité réelle
i_e = densité dans les conditions d'électrolyse idéale
i_l = densité limite

Cette formule permet de décomposer pratiquement la courbe $i = f(E)$ en trois parties. Lorsque $i_e < 10^{-2}\, i_l$, par exemple, i est égal à i_e à moins de 1 % près (à gauche de A, Fig. 1). La condition précédente peut donc s'écrire en première approximation $i < 10^{-2}\, i_l$ (condition de „l'électrolyse idéale").

Lorsque $i_e > 100\, i_l$, i est égal à i_l à moins de 1 % près (à droite du point B).

Entre A et B les deux phénomènes interviennent à la fois notablement.

L'équation (5) peut encore s'écrire

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_e} + \frac{1}{i_l} \qquad \frac{E}{i} = \frac{E}{i_e} + \frac{E}{i_l}$$

$\frac{E}{i}$ est analogue à une résistance, située au contact électrode-solution. Tout se passe donc comme s'il y avait deux résistances en série l'une $\frac{E}{i_e}$ due à l'échange d'électrons, l'autre $\frac{E}{i_l}$ due à l'existence de la couche de diffusion.

L'équation complète (3) peut être mise sous une autre forme que nous utiliserons ultérieurement:

$$E = \frac{RT}{\beta n F} \mathrm{Log}\, \frac{k_d}{k} - \frac{RT}{\beta n F} \mathrm{Log} \left(1 + \frac{n_T t}{Z}\right) + \frac{RT}{\beta n F} \mathrm{Log}\, \frac{i}{i_l - i} \qquad (6)$$

$$\text{ou } E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{\beta n F} \mathrm{Log}\, \frac{i}{i_l - i},$$

$E_{\frac{1}{2}}$ étant la valeur du potentiel pour $i = \frac{i_l}{2}$.

Cette équation est analogue à l'équation classique de la vague polarographique, pour laquelle on admet (à tort dans de nombreux cas) que le potentiel est donné par la formule de NERNST. $E_{\frac{1}{2}}$ a une signification différente et il apparaît ici le coefficient de transfert β.

Lorsque le nombre de transport du réducteur est rendu négligeable par addition

d'un excès d'électrolyte étranger, $E_{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{\beta n F} \operatorname{Log} \frac{k_d}{k}$ est indépendant de la concentration |Red| et $i_l = k_d n_T F |\text{Red}| = i_d$ est proportionnel à la concentration du réducteur. Ceci correspond à la polarographie d'un réducteur „irréversible".

Remarques. 1. Des réactions chimiques peuvent intervenir soit avant l'oxydation, soit après.

a. Si des réactions lentes interviennent avant l'oxydation (décondensation, hydratation, etc. ....) elles peuvent déterminer la forme de la courbe de polarisation[9]. Ce pourrait être le cas dans l'oxydation du thiosulfate[8].

b. Il peut intervenir des réactions rapides, particulièrement après l'échange d'électrons à l'électrode. Il est d'ailleurs à remarquer que la courbe de polarisation correspond à une réaction d'oxydo-réduction généralement très simple et mettant en jeu le plus souvent un électron ($n = 1$). La réaction globale observée est en général différente ($n_T > 1$).

2. k_d n'est constant que si le régime de diffusion est constant. Ceci semble réalisé lorsqu'on utilise une électrode tournante. k_d et par suite $\frac{i_l}{i_e}$, croissent avec la vitesse de rotation, et atteignent un maximum pour une vitesse de l'ordre de 400 à 800 tours/min.

Dans le cas de l'électrode à gouttes de mercure, les phénomènes se reproduisent identiques à eux-mêmes à chaque goutte.

3. Influence de la surface de l'électrode. — i, i_e, et i_l sont proportionnels à S. Autrement dit E ne dépend que de la densité de courant imposé. La droite $E = f\left(\frac{i}{i_l - i}\right)$ est indépendante de S.

Oxydant „Irréversible"

La même méthode de calcul permet d'établir les équations

$$i'' = \frac{-k' n_T' F |\text{Ox}| e^{-\frac{\alpha n' F}{RT} E}}{1 + \frac{k'}{k'_d} e^{-\frac{\alpha n' F}{RT} E} \left(1 - \frac{n'_T t'}{Z'}\right)} \tag{7}$$

$$i''_l = \frac{-k'_d n'_T F |\text{Ox}|}{1 - \frac{n'_T t'}{Z'}} \tag{8}$$

$$\text{et } \theta'' = \frac{i''_e}{1 + \frac{i''_e}{i''_l}} \tag{9}$$

Bibliographie p. 184

Mélange de l'oxydant et du réducteur

Supposons que la réaction d'oxydo-réduction soit possible dans les deux sens. A un potentiel E de l'électrode, il y a simultanément oxydation du réducteur et réduction de l'oxydant. Les deux réactions pouvant être considérées indépendamment l'une de l'autre, la vitesse de chacune peut être caractérisée par la densité correspondante comme nous l'avons fait précédemment

$$i = kn_T \, F \, |\mathrm{Red}|_{el} \, e^{\frac{\beta nF}{RT}E} \quad \text{pour l'oxydation de Red,}$$

$$i' = -k'n_T \, F \, |\mathrm{Ox}|_{el} \, e^{-\frac{an'F}{RT}E} \quad \text{pour la réduction de Ox.}$$

$|\mathrm{Red}|_{el}$ et $|\mathrm{Ox}|_{el}$ sont les concentrations du réducteur et de l'oxydant au voisinage de l'électrode, pour un mélange donné de ces deux corps.

La densité de courant observée est la somme algébrique de ces deux densités.

$$I = i + i' = n_T \, F \left(k \, |\mathrm{Red}|_{el} \, e^{\frac{\beta nF}{RT}E} - k' \, |\mathrm{Ox}|_{el} \, e^{-\frac{an'F}{RT}E} \right) \tag{10}$$

Dans le bilan de chacun des deux corps on doit tenir compte maintenant, non seulement de la quantité qui disparaît par électrolyse mais aussi de celle qui apparaît par suite de l'électrolyse de l'antagoniste. On peut ainsi par une méthode analogue à celle employée pour un réducteur „irréversible" obtenir l'équation de la courbe de polarisation:

$$I = \frac{n_T F \left(k \, |\mathrm{Red}| \, e^{\frac{\beta nF}{RT}E} - k' \, |\mathrm{Ox}| \, e^{-\frac{an'F}{RT}E} \right)}{1 + \frac{k}{k_d}\left(1 + \frac{n_T t}{Z}\right) e^{\frac{\beta nF}{RT}E} + \frac{k'}{k'_d}\left(1 - \frac{n_T t'}{Z'}\right) e^{-\frac{an'F}{RT}E}} \tag{11}$$

et calculer les limites

$$I_l = \frac{k_d \, n_T \, F \, |\mathrm{Red}|}{1 + \frac{n_T t}{Z}} \quad \text{lorsque } E = +\infty$$

$$I'_l = -\frac{k'_d \, n_T \, F \, |\mathrm{Ox}|}{1 - \frac{n_T t'}{Z'}} \quad \text{lorsque } E = -\infty$$

Les densités limites sont les mêmes que si l'oxydant et le réducteur étaient seuls. Dans les conditions d'„électrolyse idéale" on aurait eu

$$I_e = n_T \, F \left(k \, |\mathrm{Red}| \, e^{\frac{\beta nF}{RT}E} - k' |\mathrm{Ox}| \, e^{-\frac{anF}{RT}E} \right) = i_e + i'_e$$

Bibliographie p. 184

i_e et i'_e étant les densités, comptées algébriquement, et dues, dans les conditions idéales, à Red et à Ox.

La relation (11) peut par conséquent être mise sous la forme

$$I = \frac{i_e + i'_e}{1 + \frac{i_e}{i_l} + \frac{i'_e}{i'_l}} \qquad (12)$$

Additivité des courbes de polarisation. Si par un artifice quelconque, les nombres de transport du réducteur et de l'oxydant sont maintenus constants, le dénominateur de l'équation (11) (et par suite de l'équation (12)) est indépendant de leur concentration, et ne varie qu'avec le potentiel de l'électrode.

En particulier lorsque $|Ox| = 0$ par exemple, i'_e et i'_e sont nuls, mais $\frac{i'_e}{i'_l}$ a une valeur finie et on a toujours

$$I = \frac{i_e}{1 + \frac{i_e}{i_l} + \frac{i'_e}{i'_l}}$$

De même lorsque $|Red| = 0$ $\quad I = \dfrac{i'_e}{1 + \frac{i_e}{i_l} + \frac{i'_e}{i'_l}}$.

Par conséquent, la densité de courant observée sur un mélange est la somme algébrique des densités obtenues avec une solution de l'oxydant seul puis du réducteur seul, si les nombres de transport sont inchangés par le mélange (ceci n'est pratiquement réalisable que si $t = t' = 0$, en présence d'un excès d'électrolyte indifférent).

Application à un système „irréversible". La densité du courant est nulle lorsque $i_e = -i'_e = i_0$. Le potentiel correspondant est

$$E = \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)F} \operatorname{Log} \frac{k'}{k} + \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)F} \operatorname{Log} \frac{|Ox|}{|Red|}.$$

En l'absence de réactions intermédiaires lentes $n = n'$, et si $\alpha + \beta = 1$, on retrouve la formule de NERNST. Si i_0 est très petit (6), et en particulier négligeable vis-à-vis des intensités limites, le courant total d'électrolyse idéale i_e cesse d'être négligeable seulement si le potentiel E est suffisamment différent du potentiel E_0 à intensité nulle; c'est ce qu'on observe sur la Fig. 2 a.

Dans ces conditions:

si $E \gg E_0$ $\qquad i'_l,\ i_e \gg |i'_e|$ et $I \neq \dfrac{i_e}{1 + \frac{i_e}{i_l}}$

si $E \ll E_0$ $\qquad i_e \ll |i'_e|,\ |i_l|$ et $I \neq \dfrac{i'_e}{1 + \frac{i'_e}{i'_l}}$

Bibliographie p. 184

on est ramené au cas envisagé en premier lieu, d'un réducteur (ou d'un oxydant) „irréversible".

La courbe complète $I = f(E)$ est seulement la juxtaposition des deux courbes de l'oxydant seul et du réducteur seul (Fig. 2a). En particulier les conditions pour que I soit confondu par exemple avec I_e à moins de 1 % près sont identiques à celles prévues précédemment

$$10^{-2}\, i'_l < I < 10^{-2}\, i_l$$

Ceci est réalisé dans l'intervalle AB de la Fig. 2 a.

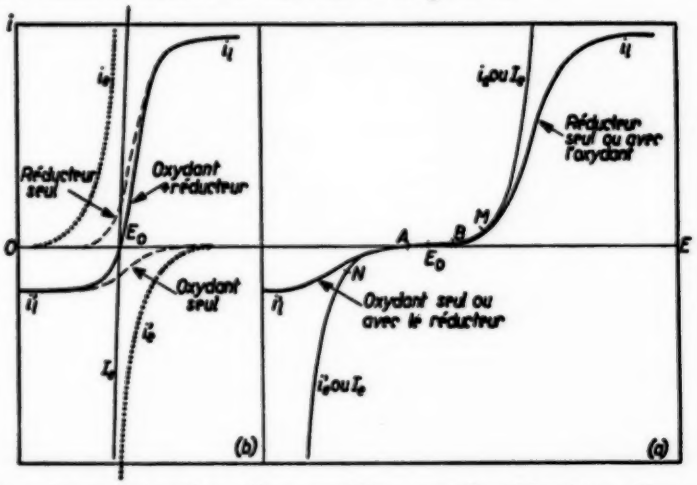


Fig. 2. Courbes de polarisation d'un système oxydo-réducteur d'un système „réversible" (b) ou „irréversible" (a).

Remarques. Sur la courbe de polarisation d'un tel mélange oxydo-réducteur dans les conditions d'électrolyse idéale, prenons deux points M et N tels que $I_M = -I_N$ (Fig. 2 a). Les conditions $E_M \gg E_0$ et $E_N \ll E_0$ peuvent être remplacées par la condition unique $E_M \gg E_0$, E_0 étant toujours compris entre E_M et E_N. Aux points M et N, la courbe d'électrolyse idéale est alors confondue respectivement avec la courbe de polarisation du réducteur seul et celle de l'oxydant seul. Nous dirons que le système est parfaitement „irréversible" pour l'intensité I_M. Si les points sont suffisamment éloignés des paliers de diffusion on peut confondre les intensités d'électrolyse idéale et les intensités réelles dans l'égalité $I_M = -I_N$.

Ces remarques nous serviront dans la prévision des courbes de dosage.

Application aux systèmes réversibles. Lorsque le système est „suffisamment réversible" i_0 est grand et un courant i important peut être obtenu sans que le potentiel soit trop éloigné du potentiel E_0. Dans ces conditions, il faut utiliser l'équation (12) complète. (Fig. 2b).

Parallèlement, la somme $\frac{i_e}{i_l} + \frac{i'_e}{i'_l}$ ne peut jamais être négligeable et I ne peut jamais être confondu avec I_e (sauf lorsque $I = 0$).

Si le système est suffisamment „réversible" c'est au contraire 1 qui est négli-

geable devant $\frac{i_e}{i_l} + \frac{i'_e}{i'_l}$ et l'équation (11) peut alors s'écrire

$$E \neq \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)\,F} \operatorname{Log} \frac{k'}{k} + \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)\,F} \operatorname{Log} \frac{k_d \left(1 - \frac{n_T t'}{Z'}\right)}{k'_d \left(1 + \frac{n_T t}{Z}\right)}$$

$$+ \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)\,F} \operatorname{Log} \frac{I - I'_l}{I_l - I} \qquad (13)$$

En faisant $t = t' = 0$ on retrouve une équation analogue à celle de la polarographie classique.

Le premier terme est le potentiel à intensité nulle lorsque |Ox| = |Red|. L'équation devient identique à l'équation classique en supposant $\alpha + \beta = 1$ et $n = n'$ (absence de réactions intermédiaires):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{k_d}{k'_d} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{I - I'_d}{I_d - I}.$$

Cas où le réducteur „réversible" est seul. En comparant avec les résultats obtenus avec un réducteur „irréversible", on voit que lorsque l'oxydant est susceptible de se réduire, l'intensité observée avec le réducteur seul comporte un terme correctif supplémentaire qui ne dépend que de l'oxydant; on a

$$I = \frac{i_e}{1 + \frac{i_e}{i'_l} + \frac{i'_e}{i'_l}} \quad \text{au lieu de} \quad I = \frac{i_e}{1 + \frac{i_e}{i_l}}$$

Ceci est montré sur les courbes de la Fig. 3.

Parallèlement, l'équation (13) indique que lorsque |Ox|, et par suite I'_d, sont nuls, la droite $E = f\left(\log \frac{I}{I_d - I}\right)$ a pour pente $\frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)\,F}$ au lieu de $\frac{RT}{\beta n F}$. Le coefficient de transfert de l'antagoniste intervient, malgré que la concentration en soit nulle au sein de la solution.

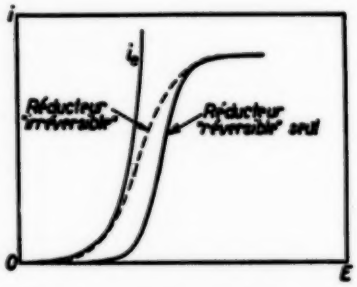


Fig. 3. Comparaison des courbes de polarisation d'un réducteur „irréversible" et d'un réducteur „réversible" ayant la même courbe de polarisation „idéale". La courbe du réducteur „réversible" correspond à celle de la Fig. 2 (b).

Ceci est dû au fait qu'au voisinage de l'électrode, il apparaît une petite quantité d'oxydant qui à son tour peut diffuser et se réduire.

Dans ces conditions, la courbe de polarisation n'est jamais confondue avec la courbe „d'électrolyse idéale" du réducteur. En outre tous les facteurs susceptibles d'agir sur la courbe de polarisation de l'oxydant (pH, complexes, etc.) perturbent la courbe de polarisation du réducteur. Il en serait de même pour un oxydant seul.

Bibliographie p. 184

Mélange de deux réducteurs „irréversibles". (Fig. 4). Soient i_1 la densité de courant réelle due à l'oxydation de Red_1, i_2 celle due à Red_2; i_{e1} et i_{e2} les densités de courants correspondantes, dans les conditions d'électrolyse idéale; i_{l_1} et i_{l_2} leurs densités de courants limites respectives, i_{d1} et i_{d2} leurs densités de courant de diffusion (lorsque t_1 et t_2 sont nuls).

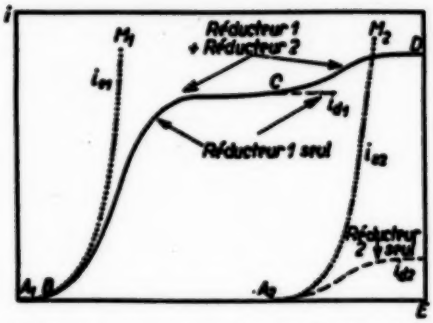


Fig. 4. Courbe de polarisation d'un mélange de deux réducteurs „irréversibles".

Toujours avec la même méthode on peut établir le bilan de chacun des réducteurs au voisinage de l'électrode. Il faut tenir compte du fait que la quantité de Red_1 qui s'oxyde, est proportionnelle à i_1 tandis que la quantité de Red_1 qui migre est proportionnelle à $(i_1 + i_2)$.

On en déduit alors une équation $I = f(E)$ assez compliquée que l'on peut mettre — par analogie — avec l'équation (12) — sous la forme

$$I = \frac{i_{e1}\left(1 + \frac{i_{e2}}{i_{d2}}\right) + i_{e2}\left(1 + \frac{i_{e1}}{i_{d1}}\right)}{\left(1 + \frac{i_{e1}}{i_{l_1}}\right)\left(1 + \frac{i_{e2}}{i_{l_2}}\right) - \left(\frac{i_{e1}}{i_{l_1}} - \frac{i_{e1}}{i_{d1}}\right)\left(\frac{i_{e2}}{i_{l_2}} - \frac{i_{e2}}{i_{d2}}\right)} \qquad (14)$$

Si $i_{l_1} = i_{d1}$ et si $i_{l_2} = i_{d2}$, c'est-à-dire lorsque la migration des deux réducteurs est éliminée par un excès d'électrolyte indifférent l'équation précédente se limite à

$$I = \frac{i_{e1}}{1 + \frac{i_{e1}}{i_{d1}}} + \frac{i_{e2}}{1 + \frac{i_{e2}}{i_{d2}}}$$

La densité de courant mesurée est égale à la somme des densités observées sur les solutions de Red_1 seul et de Red_2 seul à condition que la migration de ces deux substances soit nulle ($t_1 = t_2 = 0$).

Les conditions pour que la diffusion n'introduise sur les densités observées qu'un écart inférieur à 1 % par exemple restent toujours les mêmes

$$i_{e1} < 10^{-2}\, i_{d1},\quad 10^{-2}\, i_{l_1}$$
$$i_{e2} < 10^{-2}\, i_{d2},\quad 10^{-2}\, i_{l_2}\ .$$

Si ces conditions sont réalisées simultanément $I = i_{e1} + i_{e2}$ à moins de 1 % près (à gauche du point B, de la Figure 4).

La figure 4 représente les courbes de polarisation correspondant à deux réducteurs. Dans les conditions d'électrolyse idéale, si $n_1 \beta_1 = n_2 \beta_2$ les courbes de polarisation A_1M_1 et A_2M_2 sont parallèles, et le rapport des intensités d'oxydation de Red_1 et d'oxydation de Red_2 reste constant lorsque le potentiel de l'électrode

Bibliographie p. 184

varie. Dans le cas présent, Red_1 s'oxydant beaucoup plus vite que Red_2, la courbe de polarisation du mélange devrait rester pratiquement confondue avec A_1M_1, pour toutes les valeurs de potentiel.

Il n'en est plus de même lorsque la diffusion intervient. Dans le cas de la figure 4, la courbe de polarisation du mélange ne reste confondue avec celle de Red_1 que jusqu'au point C. Ensuite l'oxydation de Red_2 devient importante. Au-delà de D, le rapport des intensités d'oxydation des deux corps est de nouveau constant et égal à $\frac{i_{d1}}{i_{d2}}$.

Pratiquement on peut dire que si les courbes de polarisation de deux réducteurs sont suffisamment séparées, l'oxydation du plus énergique se „fait" seule tant que la densité du courant n'atteint pas la densité de son courant limite de diffusion.

Mélange de deux couples oxydo-réducteurs

Par la même méthode on peut établir l'équation

$$I = \frac{\left(i_{e1}+i'_{e1}\right)\left(1+\frac{i_{e2}}{i_{d2}}+\frac{i'_{e1}}{i'_{d2}}\right)+\left(i_{e2}+i'_{e2}\right)\left(1+\frac{i_{e1}}{i_{d1}}+\frac{i'_{e1}}{i'_{d1}}\right)}{\left(1+\frac{i_{e1}}{il_1}+\frac{i'_{e1}}{i'l_1}\right)\left(1+\frac{i_{e2}}{il_2}+\frac{i'_{e2}}{i'l_2}\right)-\left(\frac{i_{e1}}{il_1}-\frac{i_{e1}}{i_{d1}}+\frac{i'_{e1}}{i'l_1}-\frac{i'_{e1}}{i'_{d1}}\right)\left(\frac{i_{e2}}{il_2}-\frac{i_{e2}}{i_{d2}}+\frac{i'_{e2}}{i'l_2}-\frac{i'_{e2}}{i'_{d2}}\right)}$$

La signification de chaque terme a déjà été précisée (voir page 174).

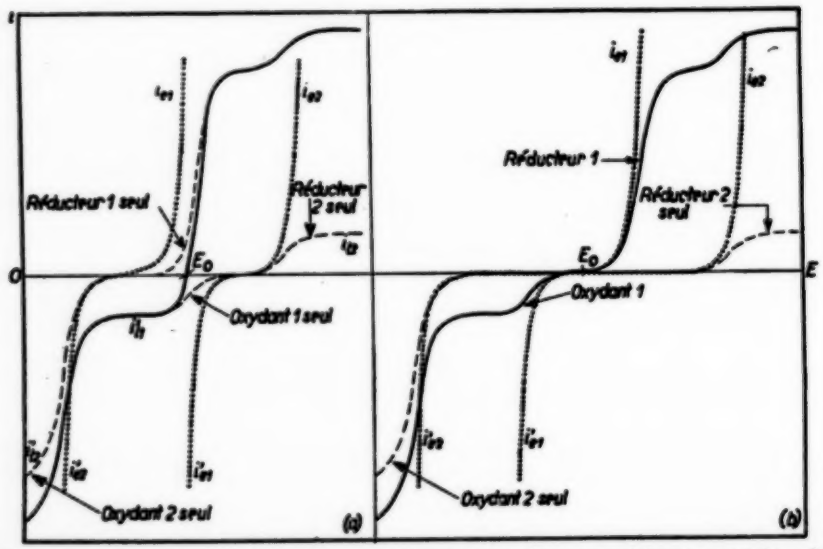


Fig. 5. Courbes de polarisation d'un mélange de deux systèmes oxydo-réducteurs en équilibre dont l'un est „réversible" (a) ou dont aucun n'est „réversible" (b).

Bibliographie p. 184

Les conclusions indiquées dans les cas particuliers précédents restent valables. Pratiquement elles se résument ainsi: la densité de courant observée sur un mélange de deux systèmes oxydo-réducteurs n'est la somme des densités de courant mesurées sur des solutions de chacun des corps pris isolément que si leur migration est annulée par un excès d'électrolyte indifférent.

Dans ces conditions, les propriétés de la courbe de polarisation du mélange découlent directement de celles envisagées dans les cas précédents.

La Fig. 5 représente les courbes de polarisation de mélanges de deux systèmes oxydo-réducteur.

Ces systèmes étant supposés en équilibre les courbes de polarisation dans le cas de „l'électrolyse idéale" sont disposées comme l'indiquent la figure. On peut voir que la courbe de polarisation du mélange est pratiquement confondue avec celle du système le moins „irréversible", tant que l'intensité n'atteint pas l'intensité limite de diffusion du réducteur et de l'oxydant.

CONCLUSIONS

Pour étudier les courbes de dosages obtenues en potentiométrie à intensité constante, en ampérométrie à potentiel constant ou en coulométrie, nous pourrons donc.

1°. considérer isolément le déplacement de la courbe de polarisation de chacun des corps au cours du dosage en utilisant les équations $i = f(E)$ d'un réducteur ou d'un oxydant seul, „réversible" ou „irréversible".

2°. Négligeant les nombres de transport, obtenir la courbe de polarisation du mélange en additionnant les intensités des courbes individuelles, et en utilisant les simplifications observées précédemment.

C'est ce que nous exposerons dans un second mémoire.

RÉSUMÉ

De nombreux procédés de dosage mettent en jeu des phénomènes d'oxydo-réduction aux électrodes: coulométrie, électrolyse, potentiométrie classique, potentiométrie à intensité constante, polarographie ampérométrie à potentiel constant, etc.

Une étude systématique, basée sur l'utilisation des courbes de polarisation, évite les confusions fréquemment rencontrées et permet de prévoir simplement les conditions d'emploi de chaque méthode pour un dosage exact.

Avant d'entreprendre cette étude, nous précisons dans ce premier article les propriétés des courbes de polarisation qu'il est utile de connaître pour la suite: équations des courbes, systèmes „réversibles" ou „irréversibles", additivité des intensités, mélange de plusieurs oxydants et réducteurs.

SUMMARY

The numerous procedures of determination put into play some phenomena of oxydo-reduction at the electrode; coulometry, electrolysis, classical potentiometry, potentiometry at constant intensity, polarography, amperometry at constant potential, etc.

Bibliographie p. 184.

A systematic study, based on the use of polarisation curves, avoids the frequent confusions met with and permits a simple forecast of conditions of use for each method in order to give an exact determination.

Before undertaking this study, we set out in this first article the properties of the polarisation curves which it is useful to know for the following: equations of curves, reversible or irreversible systems, additivity of intensities, mixture of several oxidising and reducing agents.

ZUSAMMENFASSUNG

Zahlreiche Bestimmungsmethoden stützen sich auf die Oxydoreduktions-Erscheinungen an den Elektroden, z.B. Coulometrie, Elektrolyse, klassische Potentiometrie, Potentiometrie mit konstanter Stromstärke, Polarographie, Amperometrie mit konstantem Potential, usw.

Eine systematische Untersuchung, welche sich auf die Verwendung der Polarisationskurven gründet, vermeidet die öfters vorgekommenen Verwechslungen und gestattet für jede Methode die Anwendungsbedingungen, bei denen genaue Bestimmungen erzielt werden können, vorauszusehen.

Bevor er das genannte Studium ingernimmt, beschreibt der Verfasser in diesem ersten Artikel diejenigen Eigenschaften der Polarisationskurven, deren Kenntnis später nützlich sein wird: Gleichungen der Kurven, „reversibele" und „irreversibele" Systeme, Additivität der Intensitäten, Mischungen verschiedener Oxydations- und Reduktionsmittel.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mme C. Bertin, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 1.
[2] R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 200.
[3] R. Gauguin, *Comptes rendus de la IIème réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques*, Tamburini, Milan 1951, p. 263.
[4] R. Gauguin, *Id.*, p. 269.
[5] G. Charlot et R. Gauguin, *Méthodes d'analyse des réactions en solution*, Masson. Paris 1951.
[6] J. Coursier, *Anal. Chim. Acta*, à paraître.
[7] Voir par exemple S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw-Hill Cy, London 1941, p. 577.
J. V. Petrocelli, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 187.
[8] J. Coursier, *Comptes rendus de la IIIème réunion du Comité de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques*, Tamburini, Milan 1952.
[9] E. J. Vetter, *Z. Elektrochem.*, 55 (1951) 121.

Reçu le 12 avril 1952

SEMI-MICRO DÉTERMINATION DE DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

par

F. BUSCARONS ET P. MIR

Université de Barcelone (Espagne)

Dans des travaux précédents[1,2], nous avons exposé une nouvelle méthode de détermination quantitative de dérivés halogénés, basée sur l'hydrolyse par une solution normale d'hydroxyde de potassium dans le diéthylène-glycol et suivie du dosage de l'halogénure inorganique par la méthode de VOLHARD. Nous avions indiqué que cette méthode était appliquable à tous les dérivés halogénés aliphatiques, ainsi qu'aux dérivés aromatiques dont l'halogène se trouve sur une chaîne aliphatique; les dérivés halogénés aromatiques restent inaltérés, à moins que la labilité de l'atome d'halogène ne se trouve exaltée par la présence d'autres substituants dans la molécule (par exemple, le 2-4 dinitrochlorobenzène) ou par des substitutions répétées du même halogène (par exemple l'hexachlorobenzène).

Etant donné que les résultats obtenus en macro-analyse étaient bons, nous avons envisagé l'application de cette méthode à l'échelle semi-micro. L'exécution en est simple et elle possède un caractère assez général, les dérivés halogénés aromatiques étant les seuls à ne pas être hydrolysés. Ceci permet de déterminer quantitativement des mélanges de dérivés halogénés aliphatiques et aromatiques[3] et de différencier qualitativement les deux sortes de dérivés.

La méthode de détermination quantitative, à l'échelle semi-micro, est essentiellement la même que celle qui a été déjà étudiée pour la macrodétermination. Elle varie seulement dans les dimensions des tubes employés qui sont plus petits et appropriés à une quantité moindre de solution de diéthylèneglycol nécessaire à la „minéralisation". La pesée de l'échantillon est très simple car elle se fait dans le tube même, après l'avoir scellé à la flamme, ce qui évite toute erreur lorsqu'il s'agit de substances volatiles.

Pour effectuer la détermination des halogénures inorganiques, nous avons en général conservé la méthode de VOLHARD. Par ailleurs, cette détermination est un problème qui appartient au domaine de l'analyse inorganique semi-micro proprement dite. A cette échelle, on peut travailler tout ausi bien avec les méthodes gravimétriques qu'avec les méthodes volumétriques. Aux limites de l'échelle micro, il est préférable d'utiliser les méthodes potentiométriques[4].

Bibliographie p. 190

Dans le cas des dérivés iodés, dans lesquels l'iode présente un facteur de calcul (conversion) plus défavorable que le chlore et le brome dans le sel d'argent correspondant, nous recommandons l'emploi d'un des procédés d'amplification, par exemple: celui de LEIPERT[5] ou celui de LACOURT[6] et, spécialement lorsqu'il s'agit de quantités de substance très faibles.

Dans la partie expérimentale suivante, on trouvera les indications nécessaires à l'exécution de la méthode et les résultats que l'on a obtenus en l'appliquant à une série de produits, choisis comme étant les plus représentatifs de chaque type de dérivés halogénés. Nous croyons que parmi ceux que nous n'avons pas essayés, les résultats doivent être également bons, si l'on tient compte de ce qui a été dit au début sur les types de dérivés halogénés auxquels cette méthode est appliquable.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de la solution d'hydroxyde de potassium. On dissout 60 g de KOH en bâtonnets dans 500 ml de diéthylèneglycol. On chauffe légèrement pour faciliter la dissolution. Après dissolution, on ajoute encore 500 ml de diéthylèneglycol et on laisse refroidir. De cette façon, on obtient une solution d'hydroxyde de potassium environ normale.

Mode opératoire. Le volume de solution d'hydroxyde de potassium nécessaire (un peu plus du double du volume théorique) est mesuré avec une pipette et versé dans un tube à essais (dont la dimension doit être telle que la solution n'occupe que le tiers ou le quart du volume du tube). Il faut avoir soin d'éviter que la pipette ne touche les parois de celui-ci en la mouillant, car il y aurait diminution de poids à la soudure. On pèse le tube et son contenu avec une certaine rapidité, car le poids de la solution de diéthylèneglycol augmente rapidement dans une atmosphère humide.

Lorsque la pesée est effectuée, on ajoute (note 1) la quantité déterminée (0.1 à 0.2 g) du composé halogéné que l'on veut analyser. On ferme le tube à essais (note 2). Après refroidissement complet, on pèse à nouveau avec le fragment de tube restant (note 3). La différence de poids nous donne la quantité de dérivé halogéné introduit.

Le tube scellé et pesé est alors chauffé dans un bain d'huile à 150-160° pendant trois heures, en agitant de temps en temps. Ensuite, on l'enlève du bain, on le laisse refroidir. Dans une fiole jaugée, on le dilue de deux à cinq fois son volume avec de l'eau distillée, en ayant bien soin de compléter jusqu'au trait de jauge.

Avec une partie de cette solution, ou avec la totalité (dans le cas où la quantité de substance et d'halogène est très petite) on procède à la détermination des halogénures formés, après avoir préalablement neutralisé l'excès d'hydroxyde de potassium avec l'acide nitrique (note 4).

Bibliographie p. 190

NOTES

1. Il faut éviter que la substance à doser adhère aux parois supérieures du tube à réaction, il pourrait y avoir destruction au cours du chauffage. La méthode la plus correcte pour introduire les dérivés halogénés à analyser, solides ou liquides, dans le tube à réaction consiste à introduire dans le tube à réaction un autre tube de diamètre légèrement inférieur, et ayant à sa partie supérieure un petit élargissement en forme d'entonnoir et dont la longueur est telle qu'il ne pénètre que jusqu'à la moitié du tube à réaction. Après avoir introduit la substance à analyser, on retire le tube intermédiaire. De cette façon, les parois du tube à réaction restent parfaitement propres. A l'échelle semi-micro, on utilise une pipette capillaire.

2. Afin que le tube à réaction puisse être scellé avec plus de facilité, il est commode d'utiliser, au lieu des tubes à essais ordinaires, des tubes dont la partie supérieure a été préalablement étirée, comme les tubes destinés aux ampoules injectables.

3. Dans nos premières expériences sur des dérivés halogénés volatiles, nous avons constaté en pesant les tubes avant de les sceller et après, qu'il y avait une certaine perte de poids au cours de la soudure.

Au début, nous avons attribué cela à des pertes de dérivé halogéné lors du chauffage du tube. Mais nous avons constaté, par la suite, que cette diminution de poids se produisait aussi lorsqu'on scellait un tube vide.

Nous avons pensé que ces pertes étaient dues à ce que l'air, chaud au moment de la soudure du tube, demeure raréfié après refroidissement, causant ainsi une diminution de poids. Nous avons alors essayé d'étirer le tube avant de le fermer complètement (de façon à ce qu'il ne reste en contact avec l'atmosphère que par un rétrécissement capillaire), de le laisser ensuite refroidir à la température ambiante puis de fondre rapidement le capillaire. Ainsi le tube n'a pas le temps de se chauffer et l'air ne peut être raréfié. La preuve nous en a été fournie par l'élimination absolue de toute perte de poids, aussi bien avec les tubes vides qu'avec ceux qui étaient remplis de substance et de réactif.

Les dérivés halogénés se déposent au fond de la solution de diéthylèneglycol, à cause de leur forte densité, et restent ainsi séparés de l'atmosphère par la couche de solution qui les recouvre, il n'y a pas de danger d'évaporation, même pour les plus volatils, lorsqu'on chauffe la partie supérieure du tube, à la soudure.

4. La méthode utilisée pour le dosage des chlorures formés a été celle de VOLHARD; mais afin d'éviter les erreurs dues à la possible réaction de ClAg précipité sur le thiocyanate, nous avons travaillé en présence de nitrobenzène (5 ml par dosage)[7]. Ainsi, le précipité de ClAg s'agglomère et sa surface étant recouverte d'une couche de nitrobenzène, il ne peut y avoir de réaction avec le thiocyanate. Nous avons obtenu ainsi des résultats absolument corrects.

Ces résultats ont été obtenus en suivant la méthode décrite, du tube soudé à la flamme. Mais, lorsqu'on a affaire à des dérivés halogénés peu volatils et facilement

Bibliographie p. 190

TABLEAU DES RÉSULTATS

Substance à analyser (g)		% Cl trouvé	% Cl calculé
Chlorure de benzyle	0.1071	28.00	28.06
	0.1102	27.97	,,
	0.1088	27.94	,,
Tétrachlorure de carbone	0.1330	92.08	92.20
	0.1391	92.24	,,
	0.1416	92.01	,,
Trichloréthylène	0.1297	80.91	80.95
	0.1470	80.88	,,
	0.1519	80.83	,,
Iodoforme	0.2016	96.65	96.69
	0.1708	96.41	,,
	0.1411	96.83	,,
Iodure de méthyle	0.1222	89.00	89.41
	0.1318	89.13	,,
	0.1189	89.61	,,
Dibromure d'éthylène	0.0991	84.69	85.07
	0.1269	84.72	,,
	0.1335	84.63	,,
Perchloréthylène	0.1277	85.12	85.51
	0.1303	85.40	,,
	0.1191	85.93	,,
Chloracétal	0.1503	23.32	23.23
	0.1478	23.18	,,
	0.1460	23.30	,,
Acide monochloracétique	0.1266	37.51	37.52
	0.1207	37.41	,,
	0.1319	37.62	,,
D.D.T.	0.1196	30.16	30.00
	0.1082	30.05	,,
	0.1201	30.10	,,

hydrolysables, la méthode se simplifie encore car l'hydrolyse peut être réalisée dans un petit tube à essais — de préférence en verre Pyrex — fermé par un bouchon de caoutchouc. Bien entendu, dans ce cas la pesée des échantillons peut aussi se faire à part, par petites fractions, que l'on introduit dans le tube à essais.

Bibliographie p. 190

Recherche et différentiation qualitative des dérivés halogénés

La méthode précédente peut être utilisée pour l'analyse qualitative des dérivés halogénés aliphatiques et pour la distinction entre ceux-ci et les dérivés aromatiques. Dans ce dernier cas, il faut établir au préalable (fusion avec du sodium métallique, essai de BEILSTEIN) le caractère de dérivé halogéné de la substance que l'on étudie.

On peut effectuer ce dernier essai qualitatif soit dans un tube scellé, soit dans un tube à essais, fermé simplement avec un bouchon de caoutchouc, selon la volatilité de la substance. L'essai n'étant pas quantitatif, une légère perte de substance par volatilisation ne présente aucune importance.

La recherche de l'halogénure inorganique formé est effectuée en diluant le contenu du tube dans quatre ou cinq fois son volume d'eau distillée; on acidifie avec de l'acide nitrique, puis on ajoute la solution de nitrate d'argent.

Pour l'interprétation des résultats, il faut tenir compte de ce qui a été indiqué dans le paragraphe des généralités, au sujet de la labilité de certains dérivés aromatiques, exaltée par certains substituants.

RÉSUMÉ

Le présent article concerne l'application à l'échelle semi-micro d'une méthode pour la détermination de dérivés halogénés.

Cette méthode est basée sur l'hydrolyse, avec une solution normale d'hydroxyde de potassium dans le diéthylèneglycol à 150—160°, en tube scellé à la flamme ou simplement fermé par un bouchon de caoutchouc suivant les cas ; on termine par le dosage de l'halogénure ainsi formé.

Les auteurs décrivent la technique et donnent les résultats obtenus avec une série de composés.

Une méthode de différentiation qualitative entre les dérivés halogénés aliphatiques et les dérivés halogénés aromatiques est indiquée.

SUMMARY

The semi-micro estimation of halide derivatives using a method previously described, is reported.

The procedure is based on the hydrolysis with normal solution of potassium hydroxyde in diethylene glycol at 150—160° C. The hydrolysis is carried out in tubes sealed either with a flame or simply with a rubber stopper, according to the case, and is followed by the estimation of the halide thus formed.

The method is described and the results obtained with several compounds are given.

Application of the method to the qualitative distinction between aliphatic and aromatic halide derivatives is indicated.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt der messanalytischen Anwendung einer Methode zur Bestimmung von Halogenderivaten.

Grundlage dieser Methode ist die Hydrolyse mittels einer normalen Lösung von Kaliumhydroxyd in Diäthylenglykol bei 150-160° C in einem an der Flamme zugeschmolzenen, oder einfach durch einen Gummiknopfen verschlossenen Glasrohr. Zuletzt wird das dabei gebildete Halogenid bestimmt.

Bibliographie p. 190

Die Verfasser beschreiben die Arbeitsweise und führen die Resultate der Anwendung der Methode auf eine Reihe von Verbindungen an.

Die Verwendung dieser Methode zur qualitativen Unterscheidung von aliphatischen und aromatischen Halogenderivaten wird ebenfalls angegeben.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. BUSCARONS ET P. MIR, *Anales fis. y quim.*, (1945) 518.
[2] F. BUSCARONS ET P. MIR, *Anales fis. y quim.*, (1946) 1065.
[3] F. BUSCARONS ET P. MIR, *Anales fis. y quim.*, (1946) 995.
[4] BIOS, Final Report, No 1606, *Progress of Microchemistry in Germany.*
[5] T. LEIPERT, *Biochem. Z.*, 261 (1933) 436.
[6] A. LACOURT, *Mikrochemie*, 23 (1938) 308.
[7] J. R. CALDWELL ET H. V. MOYER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7 (1935) 38.

Reçu le 18 janvier 1952

MICROIODOMÉTRIE AU SPECTROPHOTOMÈTRE. APPLICATION AU MICRODOSAGE DES PHOSPHITES

par

MME C. VERMEIL

Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris (France)

La colorimétrie des solutions très diluées d'iode est délicate, que l'on mesure directement leur densité optique ou qu'on forme au préalable le complexe iode-amidon. Des différents procédés préconisés pour stabiliser la coloration et la rendre plus rigoureusement proportionnelle à la concentration, nous n'en citerons qu'un récent. LAMBERT[1] utilise un amidon soluble, stable et „linéaire" préparé, selon la méthode de SCHOCH[2] par recristallisations fractionnées de l'amidon commercial. Cet amidon donne des résultats intéressants aux concentrations $10^{-6}N$, mais sa préparation est assez laborieuse.

En nous proposant d'augmenter la précision des dosages dans le domaine de concentration situé entre $10^{-3}N$ et $10^{-5}N$, nous avons tiré profit des résultats de CUSTER ET NATELSON[3]. Ces auteurs ont étudié les spectres d'absorption de l'iode dans différents milieux, entre autres en solution d'iodure de potassium, et cherché à utiliser le maximum à 352 mμ pour le dosage de l'iode dans les milieux biologiques. Ils signalent que la loi de BEER est respectée entre 1 et 2 γ et que la densité optique, pour une concentration en iode donnée, est pratiquement constante lorsque la teneur en KI varie entre 1 et 10 %. Nous avons étendu leurs résultats à des quantités d'iode de 0.5 à 50 γ /ml, et observé que la stabilité et la reproductibilité de la coloration, due aux ions I_3^- est satisfaisante lorsque le pH est convenablement ajusté. Cette stabilité est considérable, comparée à celle de la solution d'iode seul ou en présence d'amidon.

Conditions expérimentales

Les mesures de densité optique à 352 mμ ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre „Unicam" (Cambridge). La solution d'iode à examiner doit être légèrement acide; voici, en effet, les valeurs obtenues pour la densité optique d'une solution d'iode à 4.4 γ ml dans KI à 2 %, à différents pH:

Bibliographie p. 195

pH	<1	3	7	8.5	9	>11
Densité optique	0.67	0.67	0.62	0.55	0.54	0.01

Au-dessous de pH 5 la coloration ne change pas de façon notable, mais une trop grande acidité nuit à la stabilité de la coloration par libération d'iode à partir de l'iodure, tandis qu'aux pH élevés, une quantité croissante d'iode passe à l'état d'hypoiodite et la décoloration s'effectue rapidement. Il est donc indiqué d'opérer à un pH compris entre 4 et 2.

La concentration en iodure peut varier sans inconvénient de 1 à 10 %. Les courbes des Fig. 1 et 2 donnent la concentration en γ/ml d'iode en fonction de la densité optique pour une solution à 2 % d'iodure de potassium. Elles se sont

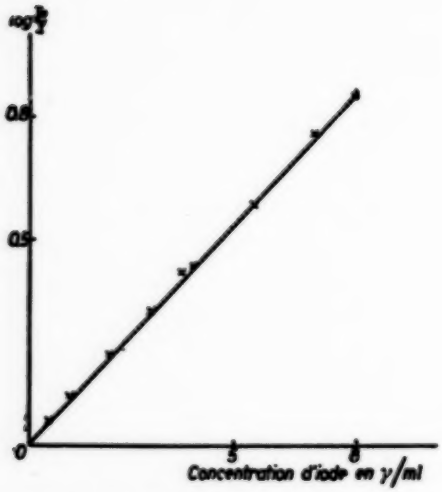


Fig. 1. Courbe d'étalonnage pour $\lambda = 352$ mμ.

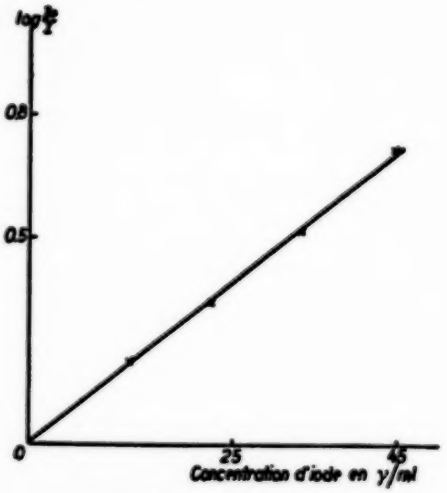


Fig. 2. Courbe d'étalonnage pour $\lambda = 410$ mμ.

trouvées vérifiées par de nombreux microdosages de phosphites et d'arsénites effectués dans notre laboratoire. Voici à titre d'exemple les résultats du dosage d'une solution d'arsénite $10^{-3}N$ préparée par dilution à partir d'une solution 0.1 N exactement dosée: 4 ml de cette solution sont oxydés par 5 ml d'iode $10^{-3}N$ en milieu carbonique. Après passage à pH 3 (par HCl) et addition d'iodure de potassium, le volume est complété à 50 ml. La densité optique donne pour l'iode restant en solution 2.5 γ/ml, soit 510 γ pour l'iode consommé et $1.004 \cdot 10^{-3}N$ pour le titre cherché.

Solutions d'iode plus concentrées. Si la teneur en iode est supérieure à 10 γ la solution est opaque à $\lambda = 352$ mμ. On peut alors utiliser la seconde courbe, Fig. 2 établie pour 410 mμ, où la loi de BEER se vérifie également.

Bibliographie p. 195

Précisions du dosage, erreurs, seuil de détection. On peut déterminer 1 à 10 γ d'iode par ml à 0.1 γ près. De nombreuses substances pouvant interférer, la qualité de l'eau conditionne en grande partie la précision du dosage. L'incertitude de lecture au spectrophotomètre entraîne une erreur inférieure à 0.05 γ. Le seuil de détection est de 0.2 γ/ml, soit $2 \cdot 10^{-6} N$. Toutefois, la précision d'une telle mesure est alors entachée d'une erreur qui peut atteindre 50 %.

Microdosage des phosphites par iodométrie

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun procédé de microdosage direct des phosphites. Généralement on préconise l'oxydation préalable en phosphates par des agents énergiques, le brome par exemple. Le principe de macrodosage par iodométrie a été donné par LEHMANN en 1900; depuis, plusieurs auteurs se sont efforcés d'en préciser les conditions. Un travail de PINTE[4] par exemple, est consacré à ce sujet; GRIFFITH[5] et ses collaborateurs ont étudié en détail la cinétique de la réaction et ont établi plusieurs schémas d'oxydation selon le pH du milieu. La réaction la plus rapide: $HPO_3^{-2} + I_2 \rightarrow HPO_4^{-2} + 2\ I^-$ a lieu pour les pH compris entre 2 et 9, résultat qui est en accord avec les données de PINTE. Il faut néanmoins insister sur le fait que, même dans ce cas, l'oxydation reste lente. Cette réaction dictera les conditions optima, tant pour le micro que pour le macrodosage.

Principe du dosage

L'oxydation par une quantité connue d'iode sera faite dans les conditions précisées plus bas, puis après addition de KI et de HCl on déterminera au spectrophotomètre l'iode en excès en se servant des courbes 1 ou 2. On aura immédiatement par différence la teneur en phosphite cherchée.

Conditions optima d'oxydation

1. pH *maintenu entre 8 et 9, par une solution tampon.* Au-dessous de pH 7 l'oxydation est très ralentie: 60 % seulement après 2 heures de contact; à pH supérieur à 9, l'iode passe à l'état d'hypoiodite, plus particulièrement lors d'un microdosage, et l'oxydation est limitée dans la même proportion.

2. *Excès d'iode supérieur d'environ 20 % à la quantité théorique.* Au-dessous de 10 % l'oxydation est incomplète; au-dessus de 30 % nous n'avons constaté aucune amélioration, et la précision du dosage par différence diminue. Il est donc le plus souvent nécessaire de procéder à une première détermination approximative du phosphite.

3. *Temps de contact de 30 minutes.* Une durée inférieure à 15 minutes est, rarement suffisante. Après 30 minutes, l'oxydation, si elle n'est pas déjà achevée ne progresse plus de façon notable.

Bibliographie p. 195

4. Concentration en iodure. Les ions I^- gênent l'oxydation par transformation de I_2 en I_3^-; on doit éviter d'introduire avant le dosage des ions I^- dont la formation au cours de l'oxydation peut en expliquer le ralentissement.

Solution de KI à 20 % Réactifs

Solution titrée d'iode $5 \cdot 10^{-4} N$ préparée par dilution à partir d'une solution 0.1 *N* d'iode à 40 g d'iodure par litre.

Les iodures ainsi introduits ne gênent pas et permettent de conserver la solution concentrée, tandis que la solution diluée doit être renouvelée chaque jour.

Solution tampon. H_3BO_3 20 g — NH_4OH 150 g (40 %) pour 1000 ml d'eau. Diluée au 1/10ème par les divers réactifs, ce tampon nous a donné de bons résultats, sauf pour les solutions acides que nous avons dû neutraliser au préalable. Les borates de sodium et de potassium ne sont pas à recommander, le premier étant peu soluble et le second donnant un pH trop élevé.

Prise d'essai. Le premier dosage pourra porter sur une quantité de phosphite comprenant de 1 à 100 γ de phosphore; on aura ensuite intérêt à se limiter, si possible, entre 10 et 30 γ. L'analyse par cette méthode d'une solution de phosphite disodique préparée par dilution au 1/100ème à partir d'une solution concentrée titrée 0.098 *M* a donné pour titre $0.992\ 10^{-3} M$.

Précision de dosage, erreurs

On peut déterminer des quantités de phosphite contenant de 1 à 30 γ de P à moins de 1 γ près. Etant donné la non spécificité du dosage, de nombreuses substances peuvent interférer et donner une valeur en excès, tandis que la difficulté d'obtenir une oxydation complète donne une erreur par défaut.

RÉSUMÉ

On décrit un procédé général de microiodométrie qui permet, par addition de KI en milieu acide, d'augmenter la stabilité et l'intensité de coloration des solutions aqueuses diluées d'iode (1 à 10 γ/ml).

Les conditions d'oxydation de HPO_3^{-2} par l'iode sont précisées et appliquées à un microdosage des phosphites par détermination au spectrophotomètre de l'iode en excès, après addition de KI.

SUMMARY

The general procedure of micro-iodometry is described, which permits, by the addition of KI in acid medium, the augmenting of the stability and intensity of coloration of dilute aqueous solutions of iodine (1-10 γ/ml).

The conditions of oxidation of HPO_3^{-2} by iodine are set out and applied to a microdetermination of phosphites by spectrophotometric determination of excess iodine, after addition of KI.

Bibliographie p. 195

ZUSAMMENFASSUNG

Ein allgemeines mikrojodometrisches Verfahren wird beschrieben, welches gestattet, durch Zugabe von KJ in saurer Lösung, die Stabilität und Intensität der Färbung verdünnter wässriger Jodlösungen (1-10 γ/ml) zu erhöhen.

Die Oxydationsbedingungen von HPO_3^{-2} durch Jod werden festgelegt und auf eine Mikrobestimmung der Phosphite angewendet. Hierbei wird das überschüssige Jod, nach Zugabe von KJ, spektrophotometrisch bestimmt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] T. J. SCHOCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2957.
[2] J. L. LAMBERT, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1251.
[3] J. J. CUSTER ET S. NATELSON, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1005.
[4] P. PINTE, Thèse de Pharmacie, Lille 1933: *Etude Analytique des phosphites et hypophosphites par iodométrie.*
[5] R. O. GRIFFITH *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 766.

Reçu le 9 février 1952

COMMUNICATION

THE ANALYTICAL SECTION OF THE INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY*

At the close of the September 1951 meeting of the International Union of Pure and Applied Chemistry in New York, the Analytical Section officially came into being. After a period of some four years of effort, originating at the London meeting in 1947, punctuated by meetings in Amsterdam in 1949 and at Graz in 1950, a provisional Section Committee formed at Amsterdam worked with the Paris headquarters of the Union, and formulated Rules for the Section. These were submitted to the Section membership and adopted at New York. At the same time the existence of Sections within the Union became official. It is interesting to analytical chemists to know that their Section meeting in New York was the first official Section meeting under Union auspices.

The Analytical Section is composed of a Section Committee, a group of Commissions working on problems of general interest to analytical chemists and Subcommissions working under Commission auspices. The officers of the Section, elected at the meeting in New York are: President C. J. VAN NIEUWENBURG (Delft) 1951-53, Vice-President I. M. KOLTHOFF (Minneapolis) 1951-53, Vice-President P. E. WENGER (Geneva) 1951-55, and Secretary S. E. Q. ASHLEY (Pittsfield, Mass.) 1951-55. They constitute the Executive Committee. The Section Committee, which is made up of the following membership, is responsible for the general conduct of Section activities:

The Officers of the Section.
The President, Secretary and Treasurer of the Union.

F. E. BEAMISH	(Toronto)	1951-1953
G. CHARLOT	(Paris)	1951-1953
R. C. CHIRNSIDE	(London)	1951-1955
F. FEIGL	(Rio de Janeiro)	1951-1955
J. GILLIS	(Ghent)	1951-1953
J. I. HOFFMAN	(Washington)	1951-1955

The Commissions which at present are carrying on the work of the Section are as follows:

* Press Release No. 1.

Commission on Analytical Reactions (Commission des Réactions Analytiques)

R. BELCHER (Birmingham)
F. BURRIEL-MARTÍ (Madrid)
N. D. CHERONIS (Brooklyn)
C. DUVAL, Secretary (Paris)
J. GILLIS, Chairman (Ghent)
A. OKÁC (Brno)
P. RÂY (Calcutta)
M. SERVIGNE (Paris)
P. W. WEST (Baton Rouge)
J. H. YOE (Charlottesville)

Commission on Microtechniques (Commission des Microméthodes)

E. ABRAHAMCZIK (Ludwigsh. am Rhein)
A. A. BENEDETTI-PICHLER (Flushing)
P. L. KIRK, Vice-chairman (Berkeley)
H. LIEB (Graz)
H. MALISSA, Secretary (Graz)
P. E. WENGER (Geneva)
C. L. WILSON (Belfast)
M. K. ZACHERL, Chairman (Vienna)

Commission on Physico-Chemical Data of Analytical Interest (Commission des Données Physico-chimiques d'intérêt analytique)

R. G. BATES (Washington)
W. R. BRODE (Washington)
G. CHARLOT (Paris)
G. DUYCKAERTS (Liège)
I. M. KOLTHOFF, Chairman (Minneap.)
H. A. LAITINEN, Secretary (Urbana)
G. SCHWARZENBACH (Zürich)
L. G. SILLÉN (Stockholm)

Commission on Terminology and Expression of Analytical Results (Commission de Terminologie et de Symbolistique Analytiques)

D. H. DODD (Thorncliffe near Sheffield)
R. J. FORBES, Chairman/Secretary (Amsterdam)
R. GAUGUIN (Paris)
F. D. TUEMMLER (Emeryville)
G. T. WERNIMONT (New York)

The Commission on Analytical Reactions has been in existance since 1934 and has issued the following publications:

Tables of Reagents for Inorganic Analysis (Table des Réactifs pour l'Analyse minérale).

First Reports of the "International Committee on new Analytical Reactions and Reagents" of the "Union Internationale de Chimie".

Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1938.

Réactifs pour l'Analyse Qualitative Minérale recommandés par la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Deuxième Rapport. Rédacteur: P. E. WENGER et R. DUCKERT Bâle, Wepf et Cie, 1945.

Reagents for Qualitative Inorganic Analysis, Second Report of the International Committee on New Analytical Reactions and Reagents of the International Union of Chemistry.

P. E. WENGER and R. DUCKERT, editors. New York, London, Amsterdam, Brussels, Elsevier Publishing Co., Inc., 1948.

Tables of Reagents for Inorganic Analysis. Third Report of the "International Committee on new Analytical Reactions and Reagents" of the "Union Internationale de Chimie".

CL. DUVAL, editor. Paris, Libraire Istra, 1948.

Réactifs pour l'Analyse Qualitative Minérale. Recommandés par la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (1937-1947).

P. E. WENGER and Y. RUSCONI, editors. Paris, Société d'Edition d'Enseignement Supérieur, 1950.

The Commission on Microtechniques was formally established at the meeting in Graz. It has begun to study the better organization of analytical literature, certain questions of standardization of microchemical apparatus, and the organization of international meetings on microchemistry.

The Commission on Microtechniques has established the following subcommission:

Subcommission on Standardization of Microchemical Apparatus

H. K. ALBER (Philadelphia)
RONALD BELCHER (Birmingham)
GEORG GORBACH (Graz)
D. MONNIER (Geneva)
M. K. ZACHERL, Chairman (Vienna).

The Commission on Physico-Chemical Data of Analytical Interest has divided its work among several Subcommissions concerned with the following:

Subcommission on Polarographic Data

J. HEYROVSKY (Prague)
H. A. LAITINEN, Chairman (Urbana)
G. SEMERANO (Padova)
J. K. TAYLOR (Washington)
S. WAWZONEK (Iowa City)

Subcommission on Emission Spectrography

W. R. BRODE, Chairman (Washington)
J. R. CHURCHILL (New Kensington)
A. GATTERER (Castel Gondolfo)
J. GILLIS (Ghent)
B. F. SCRIBNER (Washington)

Subcommission on Absorption Spectrography

W. R. BRODE (Washington)
G. DUYCKAERTS, Chairman (Liège)
L. LECOMTE (Paris)
M. G. MELLON (Lafayette)
A. C. MENZIES (London)

Subcommission on Potentiometric Data

R. G. BATES, Chairman (Washington)
H. T. S. BRITTON (Exeter)
N. H. FURMAN (Princeton)
L. G. SILLÉN (Stockholm)

Subcommission on Oxidation-Reduction Potentials

R. G. BATES (Washington)
G. CHARLOT, Chairman (Paris)
H. A. LAITINEN (Urbana)
M. POURBAIX (Brussels)
L. G. SILLÉN (Stockholm)
P. SOUCHAY (Paris)
E. R. SWIFT (Pasadena)

Subcommission on Stability Constants of Complexes

J. BJERRUM (Copenhagen)
D. N. HUME (Cambridge)
G. SCHWARZENBACH, Chairman (Zürich)

Subcommission on Solubility Data

W. FEITKNECHT (Bern)
I. LEDEN (Göteborg)
A. RINGBOM (Åbo)
L. G. SILLÉN, Chairman (Stockholm)

It is the intention of this Commission to sponsor the publication of critically selected values of constants and numerical data of importance to the work of analytical chemists, and to provide analytical chemists with authoritative data and consistent conventions for reporting results. The Commission on Terminology and Expression of Analytical Results has begun the study of the format of analytical methods, symbols and units for expressing analytical results, the definition of terms relating to sampling, precision and accuracy, quality control, design of experiments and so on. A glossary of terms with equivalents in various languages is also under consideration.

Cooperative efforts will also be undertaken, for instance, in connection with the development of test methods for evaluating chemical reagents, for the proper use of symbols and other terminology, on spectrographic data and so on.

An important function of the Section's activity is the coordination of international meetings and Congresses on subjects of interest to analytical chemists. Without such coordination, there is danger that Congresses may overlap in interest,

become too frequent, or may not obtain general support. Effective coordination can greatly reduce travel for those interested in attending, and can assist in procuring the necessary financial support for an effort of this kind.

The next meeting of the Section, its Section Committee and the Commissions will take place in Oxford, England, at the time of the Congress on Analytical Chemistry.

No program has yet been formulated for the publication of Commission findings, although the five books mentioned above have appeared as a result of the work of the members of the Commission on Analytical Reactions.

Suggestions for other fields of activity may be submitted to the Analytical Section by writing to the Secretary at 100 Woodlawn Avenue, Pittsfield, Mass., U.S.A. These suggestions will receive the careful attention of the Section Committee which has broad geographical representation and determines policy for the Section.

MIDLANDS SOCIETY FOR ANALYTICAL CHEMISTRY

SYMPOSIUM ON ANALYTICAL CHEMISTRY TO BE HELD IN THE UNIVERSITY OF BIRMINGHAM, ENGLAND, ON 11 AND 12 SEPTEMBER, 1952

PROGRAMME

Thursday, 11 September, 9.30 a.m.—4.30 p.m.

Author	*Subject*
M. KAPEL Birmingham University	Some Factors Influencing the Solubility of Amine Sulphates
J. E. B. RANDLES Birmingham University	Rate Control of Electrode Reactions in Analytical Chemistry
R. GAUGUIN Paris	Use of Polarisation Curves in the Study of Some Electrochemical Methods of Analysis
J. HEYROVSKY Prague	Qualitative Analysis with Oscilloscopic Polarography
P. W. WEST Louisiana State College	High Frequency Titrations (Oscillometry)
R. A. JOHNSON Illinois University	Solid Phase Nucleation and Analytical Chemistry
J. W. ROBINSON Birmingham University	X-ray and Electron Microscopic Examination of Potassium Cobaltinitrite Precipitates

5.15 p.m. Civic Reception by the Lord Mayor of Birmingham
7.30 p.m. Symposium Dinner

Friday, 12 September, 9.30 a.m.—4.30 p.m.

R. J. WINTERTON Coventry Technical College	A Study of Three Suggested Reagents for the Detection of Potassium
FRITZ FEIGL Rio de Janeiro	Some New Applications of Fluorescence Reactions with Morin
D. GIBBONS Birmingham University	A New Reagent for the Precipitation of Sulphate
J. GILLIS Ghent University	The Sensitivity of Analytical Reactions and Some New Organic Reagents
J. UNTERZAUCHER Leverkusen	Some Observations on the Direct Determination of Oxygen in Organic Compounds
T. S. WEST Birmingham University	A New Titrimetric Reagent for the Determination of Water
F. BURRIEL-MARTÍ Madrid University	The Enhancing of the Reducing Power of Mercury in the Presence of Thiocyanate and Cyanide — Its Analytical Applications
R. L. MITCHELL Macaulay Institute	Developments in Spectrochemical Methods
P. HERSCH Mond Nickel Co.	Electrochemical Methods of Gas Analysis

	s. d.	
Registration Fee	10. 0.	
Symposium Dinner	11. 0.	
Hotels: Grade I	30. 0.	Room and breakfast
,, ,, II	20. 0.	,, ,, ,,

Fees payable to the Secretary, W. T. EDWARDS
100 Rymond Road,
Birmingham 8, England,
who will also be able to make hotel reservations.

ON THE CALCULATION OF HYDROGEN ION CONCENTRATION IN SALT SOLUTIONS

by

J. EECKHOUT

Laboratory of Analytical Chemistry, University, Ghent (Belgium)

INTRODUCTION

A single and trustworthy general formula for the calculation of hydrogen ion concentration in salt solutions has hitherto not been published, although most textbooks of general and analytical chemistry deal with the problem.

Mass action law and hydrolysis of salts in aqueous solution are the basis of classical methods for the derivation of equations which may be used for pH calculation[1, 2, 3]. However, the problem has never been treated as a whole, and different formulas have been independently derived for solutions of salts from a weak acid with a strong base, a weak base with a strong acid, a weak acid with a weak base, acid salts and ampholytes.

As a consequence, experience has shown that most students, and even graduates, have some difficulties in selecting the formula that will be most convenient in a special case. Attention has already been drawn to this point by FLOOD[4], who records with respect to this problem the really singular method used by ARBATSKY[5] for the calculation of pH of solutions of $NaHCO_3$ of various concentration, and who proposed a graphical method for convenience.

Certainly, it is quite obvious that a solution of NaCl reacts nearly neutrally, but it is perhaps less evident that only a dilute solution of Na_2SO_4 will be nearly neutral, whereas for more concentrated solutions ($c \geq 0.1\ M$) a more accurate value for the pH will be obtained by the application of the formula that has been derived for a solution of a weak base.

There will be no doubt about the relation that shall be applied for the calculation of the pH of a solution of $NaHCO_3$ and NH_4Ac, classical examples for an acid salt and for a salt from a weak acid with a weak base, respectively, although it can be shown that even for these salts the proposed formulas are not quite free from objections. It is, however, much more difficult to know whether the pH of a solution of a salt as $NaHSO_4$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4HS and $Al(HC_2O_4)_3$ should be calculated from the equation derived for a solution

References p. 225

of an acid salt, or from any other formula that has been developed for special cases.

Salts as indicated above are commonly called "acid salts", and perhaps equations derived for these solutions may seem most convenient. Really the reaction of the above salt solutions is markedly dependent on the concentration of salt and in special cases some of them behave practically as weak acids or weak bases, as salts from a weak acid with a weak base, or even as a mixture of two acids.

It is still more difficult when dealing with solutions of $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_3PO_4$ or $(NH_4)_2S$. All of these are typical examples of salts from a weak acid with a weak base. Hydrolysis, however, is great in aqueous solution, and the application of the formula that was derived for solutions of such salts leads to the absurd result that the pH of the neutralisation product from a weak acid with a weak base is higher than that of a solution of the same product with an excess of base of even 100 %. It is known that in the derivation of the relation for this type of salt it was assumed that hydrolysis would be small. However, no criterion is given that will show practically whether the formula will be applicable or not.

Hydrolysis in solutions of $(NH_4)_2CO_3$ has been studied as a separate case by WEGSCHEIDER[6], who developed formulas which are very complicated, partly as a consequence of the fact that an equilibrium between carbonate and carbaminate complicates the calculations.

A simple relation that can be used for the calculation of hydrogen-ion concentration in solutions of this kind cannot be found in any textbook.

Furthermore, for the calculation of pH in acid salt solutions there is one general adapted formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C}{K_1 + C}}$$

This relation has been first derived by NOYES[7] in an attempt to show that the results of TREVOR[8] in his study on the dissociation of acid salts of dibasic organic acids were not exceptions to the mass action law and to Ostwald's law of dilution, but merely a confirmation of these.

It will be shown in this paper that the related equation is unsuitable for some typical acid salts.

For solutions of a salt from a weak acid with a weak base pH is calculated from the equation:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{Kw.Ka}{Kb}} = \sqrt{K_1 K_2},$$

being $K_2 = \frac{Kw}{Kb}$: the dissociation constant of the corresponding acid of the base.

This can be identified with the above equation for acid salts, for the case K_1 is very small in proportion to C.

References p. 225

An identical relation is used for the calculation of hydrogen ion concentration at the isoelectric point of a solution of an ampholyte, whereas for the solution itself more complicated formulas have been derived by KOLTHOFF[1], WALKER[9] and SÖRENSEN[10].

If we confine attention to these three types of salts, we establish that the solution in each case contains equivalent amounts of an acid and a base of two different acid/base systems. It is beyond doubt that the various relations derived for each type of salt are really simplified forms of one general formula that applies in any case.

As will be shown, it is unnecessary to develop separate equations for salts of different types as mentioned above. Therefore we shall attempt to derive one general formula applicable in any case. In a subsequent discussion conditions will be given under which certain of the quantities as they occur in the general equation can be neglected. This will aid in the justification of useful approximations for special cases. As a consequence, simplified equations which are most convenient can always be chosen without ambiguity.

It will be noted that in the derivation of simplified relations two approximations will be introduced: One, the neglect of undissociated salt for compounds AaBb, assuming that all salts are quantitatively dissociated in dilute solutions; the other, the neglect of activity coefficients, putting concentrations for activities.

Furthermore, we will use BRÖNSTED's definition of acids and bases, taking K_1 for the dissociation constant of the acid A_1, and $K_2 = Kw/Kb$ for the dissociation constant of the corresponding acid of the base B_2.

I. HYDROGEN-ION CONCENTRATION IN A SOLUTION OF A SALT A_aB_b

As already has been shown, less difficulty will be encountered for the calculation of pH of a solution of salts from a weak acid with a strong base (NaAc), salts from a weak base with a strong acid (NH_4Cl), or salts from a strong acid with a strong base (NaCl). In accordance with the theory of BRÖNSTED we know now that the former behave as solutions of a weak base (Ac^-) and a weak acid (NH_4^+), respectively, whereas the latter will react nearly neutral.

Most errors occur with solutions of salts from a weak acid with a weak base, and solutions of acid salts.

However, solutions of the former can be treated as special cases of the general problem, and relations for the calculation of pH of these solutions are easily derived from one single general equation.

In the derivation of the latter we shall introduce the assumption that the anion B of the salt A_aB_b can behave also as an acid.

Derivation of the general equation

Suppose we have an aqueous solution of a salt A_aB_b. In accordance with the

References p. 225

assumptions mentioned above this salt will be dissociated into a cations A^+ and b anions B^-. According to BRÖNSTED the cation A^+ reacts as an acid, the anion B^- is a base, but can behave also as an acid.

Hence, three acid-base systems shall be considered in the solution:

1. the acid A_1^+ with the corresponding base B_1;
2. the acid B_2^- with the corresponding base B_2^{-2}
3. the base B_2^- with the corresponding acid A_2.

Equilibrium equations can be written:

$$A_1^+ - B_1 - H^+ = 0 \ldots K_1 = \frac{[B_1][H^+]}{[A_1^+]} \quad \ldots\ldots (1)$$

$$B_2^- - B_2^{-2} - H^+ = 0 \ldots K'_1 = \frac{[B_2^{-2}][H^+]}{[B_2^-]} \quad \ldots\ldots (2)$$

$$A_2 - B_2^- - H^+ = 0 \ldots K_2 = \frac{[B_2^{-2}][H^+]}{[A_2]} \quad \ldots\ldots (3)$$

If more hydrions are formed by the dissociation of the acids A_1^+ and B_2^- than can be taken up by the base B_2^-, there will be in the solution an excess of hydrions. Because hydrions formed react partly with the base B_2^-, to form the corresponding acid A_2, there will always be more molecules B_1 and ions B_2^{-2} than hydrions. Neglecting hydroxyl-ions in these conditions, the equilibrium state can be written:

$$[B_1] + [B_2^{-2}] = [H^+] + [A_2] \quad \ldots\ldots (4)$$

If, in the opposite case, hydrolysis of the base B_2^- gives more hydroxyl-ions than hydrions are formed by the dissociation of the acids, there will be an excess of OH^--ions. The latter react partially with hydrogen ions originating from the acids to form the corresponding acid H_2O, and therefore there will always be more A_2 molecules than OH^--ions. Neglecting hydrions in this case, we obtain:

$$[A_2] = [OH^-] + [B_1] + [B_2^{-2}] \quad \ldots\ldots (5)$$

From the above it is derived that total equilibrium equation, including hydrions and hydroxyl-ions of the solvent, can be written:

$$[B_1] + [B_2^{-2}] + [OH^-] = [A_2] + [H^+] \quad \ldots\ldots (6)$$

In this equation hydrions or hydroxyl-ions will be negligible in most cases, depending upon the strength of acids and base, *i.e.* according to the inequality:

$$K_1 [A_1^+] + K'_1 [B_2^-] \leqq \frac{Kw}{K_2} [B_2^-].$$

For the particular case the dissociation of the acids results in giving an equal amount of hydrions as can be taken up by the base B_2^-, there will be in the solution equal amounts of OH^-, and H^+-ions, and relation (6) simplifies to:

$$[B_1] + [B_2^{-2}] = [A_2] \quad \ldots\ldots (7)$$

It will be shown that the solution of the salt reacts nearly as the solvent.

Substituting in the general relation (6) for $[B_1]$, $[B_2^{-2}]$ and $[A_2]$ the corres-

References p. 225

ponding values as follows from equilibrium equations (1), (2) and (3), and for $[OH^+]$ the value $Kw/[H^+]$, we obtain:

$$\frac{K_1\,[A_1^+]}{[H^+]} + \frac{K_1'\,[B_2^-]}{[H^+]} + \frac{Kw}{[H^+]} = [H^+] + \frac{[B_2^-]\,[H^+]}{K_2}$$

$$K_1\,[A_1^+] + K_1'\,[B_2^-] + Kw = [H^+]^2 \cdot \frac{K_2 + [B_2^-]}{K_2}$$

Hence:
$$[H^+]^2 = \frac{\left\{ K_1[A_1^+] + K_1'[B_2^-] + Kw \right\} K_2}{K_2 + [B_2^-]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

Equation (8) allows the calculation of hydrogen-ion concentration as a function of the dissociation constants K_1, K_1', and K_2, and the concentration of the ions A_1^+ and B_2^-. As the only assumption made in the derivation of relation (8) was the identifying of concentrations with activities, this equation will be applicable for any salt solution of the type A_aB_b, providing actual concentrations are substituted for $[A_1^+]$ and $[B_2^-]$.

Derivation of approximated relations for special cases

Using the general equation (8), for practical purposes, two different cases can be distinguished:
Subtracting equation (3) from equation (1) we obtain the total reaction:

$$A_1^+ + B_2^- \rightleftharpoons B_1 + A_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

Equilibrium state for the total reaction can be written:

$$K = K_1/K_2 = \frac{[B_1] \cdot [A_2]}{[A_1^+] \cdot [B_2^-]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9')$$

a. $K_1 \ll K_2$: In this case K is very small. This means that hydrolysis is small and that equilibrium is shifted to the left. As a result of dissociation of the salt A_aB_b, we shall have to consider in the solution the ions A_1^+ and B_2^-.
b. $K_1 \gg K_2$: K is greater than 1 and hydrolysis is appreciable. In the solution molecules B_1 and A_2 will preponderate.

In each case approximated values for $[A_1^+]$ and $[B_2^-]$ can be calculated in a simple way.

I. $K_1 \ll K_2$ — *Hydrolysis is small*

Neglecting undissociated salt, and keeping in mind that A_1^+ and B_2^- are almost weak acids and bases, we can write, if C is the concentration of the salt A_aB_b brought into solution:

$$[A_1^+] = a\,C$$
$$[B_2^-] = b\,C.$$

Hence:
$$[H^+]^2 = \frac{[K_1\,a\,C + K_1'\,b\,C + Kw]\,K_2}{K_2 + b\,C} \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

There are but few exceptions for which this approximation cannot be justified. We shall draw attention to these in the particular case.

References p. 225

Equation (10) is of very great importance. Although it is most convenient for practical purposes, yet it can be much simplified in many special cases.

A. $K_1\,aC \gg K_1'\,bC$

This occurs for all normal salts A_aB_b, but also for acid salts, if the cation A^+ is a stronger acid than the anion B^-. Equation (10) then simplifies:

$$[H^+]^2 = \frac{[K_1\,a\,C + Kw]\,K_2}{K_2 + b\,C} = K_1K_2\,\frac{aC + Kw/K_1}{bC + K_2}$$

and hence:

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_1 + pK_2) + \frac{1}{2}\log\frac{bC + K_2}{aC + Kw/K_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

B. $K_1\,aC \ll K_1'\,bC$

This will be the case for most "acid salts". Neglecting $K_1\,aC$ in relation (10) we obtain:

$$[H^+]^2 = \frac{[K_1'\,bC + Kw]\,K_2}{K_2 + bC} = K_1'\,K_2\,\frac{bC + Kw/K_1'}{bC + K_2}$$

$$pH = \frac{1}{2}\,[pK_1' + pK_2] + \frac{1}{2}\log\frac{bC + K_2}{bC + Kw/K_1'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

It will be noted that this equation only shall be applicated for the calculation of the pH of acid salt solutions, if the anion B^- is a much stronger acid than the cation A^+.

C. $K_1\,aC \approx K_1'\,bC$

There will be but few examples for which both the cation A^+ and the anion B^- are acids of approximately the same strength. In this case, neither the first nor the second can be neglected and the general formula (10) shall be applied.

Although actual calculations are performed most easily with the equations given above, further useful approximations can be made for different special cases. These will show conditions under which formulas indicated in textbooks for solutions of acid salts and normal salts of type A_aB_b are justified. It will be evident that these conditions are realized in only one case out of 9 total possibilities, which are discussed below. Different conditions are indicated in accordance with relation (11). Analogous conditions for relations (12)and (10) are placed within parenthesis.

1. $K_2 \gg bC$ and $Kw/K_1 \gg aC$. ($Kw/K_1' \gg bC$; — $Kw \gg K_1aC + K'_1bC$)

Neglecting bC and aC in equations (11) and (12) and the sum ($K_1\,aC + K_1'\,bc$) in equation (10) there is derived:

$$pH = \frac{1}{2}\,pKw \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

The solution of the salt will be nearly neutral.

References p. 225

Example: NaCl 0.1 M: K_1 is the dissociation constant of the corresponding acid of the strong base NaOH; K_2 is the dissociation constant of the strong acid HCl. Hence:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}Kw = 7.$$

Compounds that fall in this group are called in all textbooks "salts from a strong acid with a strong base". Aqueous solutions of such salts react as the solvent.

2. $K_2 \gg bC$ and $Kw/K_1 \ll aC$. ($Kw/K_1' \ll bC$; — $Kw \ll K_1aC + K_1'bC$)

The term Kw/K_1 disappears in the different relations, and there can be derived for case *A*, *B* and C respectively:

$$\text{A: pH} = {}^1/_2\,[\text{p}K_1 + \text{p}K_2] + {}^1/_2 \log \frac{K_2}{aC} = {}^1/_2\,\text{p}K_1 - {}^1/_2 \log aC \quad . . \quad (14)$$

$$\text{B: pH} = {}^1/_2\,\text{p}K_1' - {}^1/_2 \log bC \quad . . . . . \quad (15)$$

$$\text{C: pH} = -{}^1/_2 \log [K_1\,aC + K_1'bC] \quad . . . . . \quad (16)$$

In the indicated conditions normal salts as well as acid salts behave as weak acids. If K_1 is nearly equal to K_1' the pH of the solution shall be calculated as for a mixture of 2 acids.

Examples

A. NH_4Cl 0.1 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 \gg 1$.

We have a solution of the weak acid NH_4^+, hence:

$$\text{pH} = 4.6 - {}^1/_2 \log 0.1 = 5.1.$$

B. $NaHSO_4$ and NH_4HSO_4 0.01 M : $K_1' = 10^{-1.7}$; $K_2 \gg 1$.

$$\text{pH} = 0.85 - {}^1/_2 \log 10^{-2} = 1.85.$$

Remark: The bisulphate ion (HSO_4^-) behaves practically as a moderately strong acid. Hence dissociation is appreciable, and $[B_2^-]$ can not be put equal to C, but is $(C\text{-}[H^+])$.

Substituting the latter for $[B_2^-]$ in equation (8) will give a more accurate value:

$$[H^+]^2 = K_1'\,(C - [H^+])$$

$$[H^+] = \frac{10^{-1.7} + \sqrt{(10^{-1.7})^2 + 4.10^{-1.7}.10^{-2}}}{2} = 0.73 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 2.14.$$

This example illustrates that before *approximated* formulas shall be applied, some more accurate examination will be desirable. However, substituting for $[A_1^+]$ and $[B_2^-]$ the actual values in each particular case, the *general equation* will be always applicable.

NaH_2PO_4 10^{-2} M: $K_1' = 10^{-7.2}$; $K_2 = 10^{-2}$.

$$\text{pH} = 3.6 - {}^1/_2 \log 10^{-2} = 5.1.$$

C. $Al(HC_2O_4)_3$ 10^{-2} M: $K_1 = 10^{-4.9}$; $K_1' = 10^{-4.4}$; $K_2 = 10^{-1.2}$.

$$\text{pH} = -{}^1/_2 \log (10^{-4.9}\ 10^{-2} + 10^{-4.4}\ 3 \cdot 10^{-2}) = 3.44.$$

References p. 225

In conformity with literature, compounds like NH_4Cl — commonly called "salts from a strong acid with a weak base" — can be considered as weak acids, and calculation of pH is performed in accordance with it. There is, however, less evidence that even a salt as NaH_2PO_4 — acid salt from a strong base with a weak (moderately strong) acid — can behave as a weak acid in definite conditions.

3. $K_2 \gg bC$ and $Kw/K_1 \approx aC$. ($Kw/K_1' \approx bC$; — $Kw \approx K_1aC + K_1'bC$)

There will be few examples for which the above conditions are fulfilled. Salts from strong acids with moderately strong bases, or dilute solutions of salts from strong acids with weak bases, are to be considered.

The relations which shall be applied in this case differ from the preceding only by a corrective factor in the logarithmic term. They are:

$$A : pH = \tfrac{1}{2}\, pK_1 - \tfrac{1}{2} \log (aC + Kw/K_1) \quad (17)$$

$$B : pH = \tfrac{1}{2}\, pK_1' - \tfrac{1}{2} \log (bC + Kw/K_1') \quad (18)$$

$$C : pH = -\tfrac{1}{2} \log (K_1aC + K_1'bC + Kw) \quad (19)$$

Example: $N(C_2H_5)_2H_2Cl$ 10^{-3} M: $K_1 = 10^{-11}$; $K_2 \gg 1$.

$pH = 5.5 - \tfrac{1}{2} \log (10^{-3} + 10^{-3}) = 6.85$.

4. $K_2 \ll bC$ and $Kw/K_1 \gg aC$. ($Kw/K_1' \gg bC$; — $Kw \gg K_1aC + K_1'bC$)

Neglecting smaller quantities in equations (10), (11) and (12) results in the same relation:

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pKw + \tfrac{1}{2}\, pK_2 + \tfrac{1}{2} \log bC \quad (20)$$

Acid salts as well as normal salts behave as weak bases if the above conditions are realized.

Examples

A. NaCN 0.01 M: $K_2 = 10^{-9.2}$.

$pH = 7 + 4.6 + \tfrac{1}{2} \log 0.01 = 10.6$.

Na_2CO_3 0.01 M: $K_2 = 10^{-10.4}$.

$pH = 7 + 5.2 + \tfrac{1}{2} \log 0.01 = 11.2$.

Na_3PO_4 0.1 M: $K_2 = 10^{-12.4}$.

$pH = 7 + 6.2 + \tfrac{1}{2} \log 0.1 = 12.6$.

Na_2SO_4 0.1 M: $K_2 = 10^{-1.7}$.

$pH = 7 + 0.85 + \tfrac{1}{2} \log 0.1 = 7.35$.

B. Na_2HPO_4 10^{-3} M: $K_1' = 10^{-12.4}$; $K_2 = 10^{-7.2}$.

$pH = 7 + 3.6 + \tfrac{1}{2} \log 10^{-3} = 9.1$.

Almost neutral salts from a strong base with a weak acid, but also some "acid salts" can be classified here.

5. $K_2 \ll bC$ and $Kw/K_1 \ll aC$. ($Kw/K_1' \ll bC$; — $Kw \ll K_1aC + K_1'\ bC$)

In this particular case equations (10), (11) and (12) simplifies to:

$$A : pH = \tfrac{1}{2}\,(pK_1 + pK_2) + \tfrac{1}{2} \log b/a \quad (21)$$

$$B : pH = \tfrac{1}{2}\,(pK_1' + pK_2) \quad (22)$$

$$C : pH = -\tfrac{1}{2} \log (K_1aC + K_1'bC) + \tfrac{1}{2}\, pK_2 + \tfrac{1}{2} \log bC \quad (23)$$

References p. 225

These are the definite conditions under which the simplified relations derived in most textbooks can be used with sufficient accuracy for the calculation of the pH of solutions of normal and acid salts. Excluding very dilute solutions, these conditions will be most frequently realized with salts from weak acids with weak bases and acid salts from weak dibasic acids. However, even in this case, the related equations cannot be used if K_1aC is of the same order of magnitude as $K_1'bC$.

Examples

A. CH_3COONH_4 0.01 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-4.8}$.
pH $= {}^1/_2\,(9.2 + 4.8) = 7$.
$HCOONH_4$ 0.1 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-3.67}$.
pH $= {}^1/_2\,(9.2 + 3.67) = 6.43$.
$Al_2(SO_4)_3$ 0.2 M: $K_1 = 10^{-4.9}$; $K_2 = 10^{-1.7}$.
pH $= {}^1/_2\,(4.9 + 1.7) + {}^1/_2 \log {}^3/_2 = 3.4$.
$(NH_4)_2HPO_4$ 0.1 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_1' = 10^{-12.3}$; $K_2 = 10^{-7.2}$.
pH $= {}^1/_2\,(9.2 + 7.2) + {}^1/_2 \log {}^1/_2 = 8.05$.
NH_4HS 0.1 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-7.2}$.
pH $= {}^1/_2\,(9.2 + 7.2) = 8.2$.

B. NaH_2PO_4 0.1 M: $K_1' = 10^{-7.2}$; $K_2 = 10^{-2}$.
pH $= {}^1/_2\,(7.2 + 2) = 4.6$.
Na_2HPO_4 0.2 M: $K_1' = 10^{-12.3}$; $K_2 = 10^{-7.2}$.
pH $= {}^1/_2\,(12.3 + 7.2) = 9.75$.
$NaHCO_3$ 0.1 M: $K_1' = 10^{-10.4}$; $K_2 = 10^{-6.2}$.
pH $= {}^1/_2\,(10.4 + 6.2) = 8.3$.
$NaNH_4CO_3$ 0.1 M: $K_1' = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-10.4}$.
pH $= {}^1/_2\,(9.2 + 10.4) = 9.8$.

C. $Al(HC_2O_4.C_6H_4)_3$ 0.1 M: $K_1 = 10^{-4.9}$; $K_1' = 10^{-5.4}$; $K_2 = 10^{-2.85}$.
pH $= -{}^1/_2 \log (10^{-4.9}.10^{-1} + 10^{-5.4}.3.10^{-1}) + 1.42 + {}^1/_2 \log 3.10^{-1} = 4.01$.

No great error would be introduced using the simplified relation (21) instead of the more complicated one here, as soon as K_1 and K_1' differ at least by a factor 10. This is easily shown if we compile the values of pH of a solution of NH_4HCO_3 obtained both from equations (21) and (23). The same rule holds also for subsequent cases which are conform with this.

6. $K_2 \ll bC$ and $Kw/K_1 \approx aC$. $(Kw/K_1' \approx bC; -Kw \approx K_1aC + K_1'bC)$

These conditions lead to the following equations:

$$\text{A}: \text{pH} = {}^1/_2\,(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) + {}^1/_2 \log \frac{bC}{aC + Kw/K_1} \quad \ldots\ldots (24)$$

$$\text{B}: \text{pH} = {}^1/_2\,(\text{p}K_1' + \text{p}K_2) + {}^1/_2 \log \frac{bC}{bC + Kw/K_1'} \quad \ldots\ldots (25)$$

$$\text{C}: \text{pH} = -{}^1/_2 \log (K_1\,aC + K_1'\,bC + Kw) + {}^1/_2\,\text{p}K_2 + {}^1/_2 \log bC \quad (26)$$

There can be classified in this group solutions of salts from a weak acid with a moderately strong base, or very dilute solutions of salts from a weak acid with a weak base. There are however some acid salts for which the above conditions are realized in the normal concentration range.

References p. 225

Examples

A. NH_4HS 10^{-6} M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-7.2}$.

$$pH = {}^1/_2\,(9.2 + 7.2) + {}^1/_2 \log \frac{10^{-5}}{10^{-5} + 1.6\cdot10^{-5}} = 8.0.$$

B. Na_2HPO_4 0.01 M: $K_1' = 10^{-12.3}$; $K_2 = 10^{-7.2}$.

$$pH = {}^1/_2\,(12.3 + 7.2) + {}^1/_2 \log \frac{10^{-2}}{10^{-2} + 10^{-1.7}} = 9.5.$$

7. $K_2 \approx bC$ and $Kw/K_1 \gg aC$; $(Kw/K_1' \gg bC;\ Kw \gg K_1 aC + K_1'bC)$

These conditions can be met with salts from moderately strong acids with strong bases. Relations (10), (11) and (12) results in the same final equation:

$$pH = 7 + {}^1/_2\,pK_2 + {}^1/_2 \log (bC + K_2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (27)$$

This is practically the formula for pH calculation of a weak base, with a correction factor K_2 in the logarithmic term.

Example Na_2SO_4 0.01 M: $K_1 < 10^{-14}$; $K_2 = 10^{-1.7}$.

$$pH = 7 + 0.85 + {}^1/_2 \log (10^{-2} + 10^{-1.7}) = 7.10.$$

8. $K_2 \approx bC$ and $Kw/K_1 \ll aC$. $(Kw/K_1' \ll bC;\ -\ Kw \ll K_1\,aC + K_1'bC)$

Salts from moderately strong acids with weak bases and some acid salts also can be found within this group. Equations (10), (11) and (12) become respectively:

$$A: pH = {}^1/_2\,(pK_1 + pK_2) + {}^1/_2 \log \frac{bC + K_2}{aC} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (28)$$

$$B: pH = {}^1/_2\,(pK_1' + pK_2) + {}^1/_2 \log \frac{bC + K_2}{bC} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

$$C: pH = -\,{}^1/_2 \log (K_1\,aC + K_1'\,bC) + {}^1/_2\,pK_2 + {}^1/_2 \log (K_2 + bC) \quad (30)$$

Examples

A. $(NH_4)_2SO_4$ 0.02 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 + 10^{-1.7}$.

$$pH = {}^1/_2\,(9.2 + 1.7) + {}^1/_2 \log \frac{2\cdot10^{-2} + 10^{-1.7}}{4\cdot10^{-2}} = 5.45.$$

B. NaH_2PO_4 0.01 M: $K_1' = 10^{-7.2}$; $K_2 = 10^{-2}$.

$$pH = {}^1/_2\,(7.2 + 2) + {}^1/_2 \log \frac{10^{-2} + 10^{-2}}{10^{-2}} = 4.75$$

C. $Al(HC_2O_4.C_6H_4)_3$ 10^{-2} M: $K_1 = 10^{-4.9}$; $K_1' = 10^{-5.4}$; $K_2 = 10^{-2.85}$.

$$pH = -\,{}^1/_2 \log (10^{-7.9} + 3\cdot10^{-8.4}) + 1.42 + {}^1/_2 \log (10^{-2.85} + 3\cdot10^{-2}) = 4.09.$$

Relation (29) is the logarithmic form of the classical equation that is derived in textbooks from the hydrolysis of acid salts. It is quite obvious that this equation is applicable only in definite conditions mentioned above.

References p. 225

9. $K_2 \approx bC$ and $Kw/K_1 \ll aC$. $(K/K_1' \approx bC; -Kw \approx K_1 aC + K_1' bC)$

Such conditions can be met with salts from moderately strong acids with moderately strong bases, or with salts from weak acids with weak bases in very dilute solution. Final equations are:

$$\text{A}: \text{pH} = \tfrac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) + \tfrac{1}{2}\log\frac{bC + K_2}{aC + Kw/K_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

$$\text{B}: \text{pH} = \tfrac{1}{2}(\text{p}K_1' + \text{p}K_2) + \tfrac{1}{2}\log\frac{bC + K_2}{bC + Kw/K_1'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (32)$$

$$\text{C}: \text{pH} = -\tfrac{1}{2}\log(K_1 aC + K_1' bC + Kw) + \tfrac{1}{2}\text{p}K_2 + \tfrac{1}{2}\log(K_2 + bC) \quad (33)$$

Example

A. $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ 10^{-4} M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-4.5}$.

$$\text{pH} = \tfrac{1}{2}(9.2 + 4.5) + \tfrac{1}{2}\log\frac{10^{-4} + 10^{-4.5}}{2\cdot 10^{-4} + 10^{-4.8}} = 6.76.$$

Remarks

1. The value of aC being ten times greater as Kw/K_1, no great error would be introduced if the calculation was performed from equation (28).

2. As Kw is nearly equal to $K_1'bC$ (for acid salts), and K_2 nearly equal to bC, it follows:

$$\frac{bC + K_2}{bC + Kw/K_1'} \approx 1, \text{ and } Kw \approx K_1'\,K_2.$$

Hence, in this particular case:

$$\text{pH} \approx {}^1/_2\,(\text{p}K_1' + \text{p}K_2) \approx {}^1/_2\,\text{p}Kw.$$

Solutions of salts, for which the above conditions are fulfilled, will always react nearly neutral.

The same can be said from normal salts for which $a = b$. Even if a is different from b, the reaction of the solution cannot differ much from neutrality.

II. $K_1 > K_2$: *Hydrolysis is appreciable*

If hydrolysis is appreciable ($K_1 > K_2$) equilibrium of total reaction

$$A_1^+ + B_2^- \rightleftharpoons B_1 + A_2$$

is shifted to the right.

As already stated above, no assumption about the degree of hydrolysis has been made in the derivation of equation (8). Consequently this general relation holds also in the actual case.

It is quite obvious, however, that the concentration of A_1^+ - and B_2^--ions cannot be put equal to the concentration of soluted salt. Yet, in the usual range of concentration, their actual value can be easily calculated with sufficient accuracy from the equilibrium constant of total reaction:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[B_1]\,.\,[A_2]}{[A_1^+]\,.\,[B_2^-]}$$

References p. 225

1. *B_1 and A_2 are respectively a weak base and a weak acid*

a. $a = b$. We can write:

$[B_1] \approx [A_2]$ (*). Hence, $[A_1{}^+] \approx [B_2{}^-]$, and

$$K = \frac{(C - [B_2{}^-])^2}{[B_2{}^-]^2}$$

$$[A_1{}^+] = [B_2{}^-] = \frac{C}{1 + \sqrt{K}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (34)$$

If K is great, *i.e.* if the total reaction proceeds almost completely to the right: $[B_1] = [A_2] \approx C$, and

$$[A_1{}^+] = [B_2{}^-] = \frac{C}{\sqrt{K}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (34')$$

b. $a > b$. Equilibrium state can be written:

$$K = \frac{(bC - [B_2{}^-])^2}{\{(a-b)\ C + [B_2{}^-]\}[B_2{}^-]}$$

There can be derived:

$$[A_1{}^+] = (a - b)\ C + [B_2{}^-]$$

$$[B_2{}^-] = \frac{-[K(a-b)\ C + 2\ bC] + \sqrt{[\ ]^2 + 4\ (K\text{-}1)\ (bC)^2}}{2\ (K\text{-}1)} \quad \ldots\ldots (35)$$

If K is very great ($B_2{}^- \ll bC$), there can be stated:

$$[A_1{}^+] = (a - b)\ C$$

$$[B_2{}^-] = \frac{b^2 C}{(a-b)\ K} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (35')$$

c. $a < b$. Concentrations of $[A_1{}^+]$ and $[B_2{}^-]$ can be calculated in a similar way. Equilibrium equation is now:

$$K = \frac{(aC - [A_1{}^+])^2}{[A_1{}^+]\{(b-a)\ C + [A_1{}^+]\}}, \text{ hence:}$$

$$[A_1{}^+] = \frac{-[K(b-a)\ C + 2\ aC] + \sqrt{[\ ]^2 + 4\ (K\text{-}1)\ (aC)^2}}{2\ (K\text{-}1)}$$

$$[B_2{}^-] = (b - a)\ C + [A_1{}^+] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (36)$$

If K is very great ($[A_1{}^+] \ll aC$):

$$[A_1{}^+] = \frac{a^2 C}{(b-a)\ K}$$

$$[B_2{}^-] = (b - a)\ C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (36')$$

2. *B_1 is a strong base***

In this case hydrolysis of the base B_1 will occur, in accordance with the reaction:

$$B_1 + H_2O \rightleftharpoons A_1{}^+ + OH^- \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (37)$$

* This relation holds only if $K_1 = Kw/K_2$. In all other cases it should be: $[B_1] + [OH^-] = [A_2] + [H^+]$.
In the usual range of concentration, however, $[OH^-]$ and $[H^+]$ can be neglected by first approximation.

** A_2 is always a weak acid.

References p. 225

As B_1 is a strong base, reaction (37) will proceed completely to the right. If equilibrium constant K of total reaction (9) is great, actual concentrations of $[A_1^+]$ and $[B_2^-]$ are performed most easily with the equations:

$$[A_1^+] = aC;$$
$$[B_2^-] = \frac{(bc)^2 K_2}{Kw} \text{ or } [B_2^-] = \frac{(ac)^2 K_2}{Kw}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (38)$$

for $a > b$ and for $a < b$, respectively.

These can be derived from equations (9) and (37) and from relation (9').

Substituting for $[A_1^+]$ and $[B_2^-]$ in relation (8) the values calculated from the above equations, the pH of the salt solution can be determined with good accuracy.

However, for practical purposes, general relation (8) is subject to further simplification:

If $K_1 > K_2$, K_1' being always less than K_2, it follows: $K_1' \ll K_1$. K_1' can be always neglected against K_1. Furthermore, as in most cases K_1 is small (A_1 is mostly a weak acid), and $K_2 < K_1$, it follows that K_2 can be neglected against bC without great influence on the accuracy.

Hence, in the particular case studied, equation (8) becomes:

$$[\mathrm{H}^+]^2 = \frac{[K_1[A_1^+] + Kw]K_2}{[B_2^-]} = K_1K_2 \frac{[A_1^+] + Kw/K_1}{[B_2^-]}$$
$$\text{and } \mathrm{pH} = {}^1/_2 (\mathrm{p}K_1 + \mathrm{p}K_2) + {}^1/_2 \log \frac{[B_2^-]}{[A_1^+] + Kw/K_1}. \quad \ldots\ldots (39)$$

If K is great, the values found with equations (34'), (35'), (36') and (38) can be substituted for $[A_1^+]$ and $[B_2^-]$ in relation (39). Two cases can be distinguished:

1. $[A_1^+] \gg Kw/K_1$: Neglecting the minor quantity we obtain:

$$\mathrm{pH} = {}^1/_2 (\mathrm{p}K_1 + \mathrm{p}K_2) + {}^1/_2 \log \frac{[B_2^-]}{[A_1^+]}. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (40)$$

$a = b$: As $[A_1^+] = [B_2^-] = \frac{c}{\sqrt{K}}$, it follows:

$$\mathrm{pH} = {}^1/_2 (\mathrm{p}K_1 + \mathrm{p}K_2). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (41)$$

Relation (41) can be identified with relation (21) for the case $a = b$. This means that the pH of a solution of a salt from a weak acid with a weak base, for which $a = b$, can be calculated from this simple relation, even if hydrolysis is appreciable.

$a \lessgtr b$: Substitution of $[A_1^+]$ and $[B_2^-]$ in (40) by the values taken from (35') and (36') gives respectively:

$$\mathrm{a} > \mathrm{b}: \mathrm{pH} = \mathrm{p}K_1 + \log \frac{b}{a-b} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (42)$$

$$\mathrm{a} < \mathrm{b}: \mathrm{pH} = \mathrm{p}K_2 + \log \frac{b-a}{a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (43)$$

References p. 225

In the case that hydrolysis is practically complete, and $a \lessgtr b$, the solution will behave as if we had a buffer mixture composed of $(a\text{-}b)$ acid A_1^+ with b base B_1 $(a > b)$, or, respectively, $(b\text{-}a)$ base B_2^- with a acid A_2 $(a < b)$.

The same conclusion would have been obtained if we had considered a solution containing the base B_1 and the acid A_2, in accordance with equation (9), with an excess of A_1^+, or B_2^- $(a \lessgtr b)$, respectively.

2. $[A_1^+] \ll Kw/K_1$: If $[A_1^+]$ is negligible in proportion to Kw/K_1, equation (39) becomes:

$$\text{pH} = {}^1/_2\,\text{p}Kw + {}^1/_2\,\text{p}K_2 + {}^1/_2 \log [B_2^-] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (44)$$

$a = b$: Putting for $[B_2^-]$ the values $\dfrac{c}{\sqrt{K}}$ from equation (34'), we obtain:

$$\text{pH} = {}^1/_2\,\text{p}Kw + {}^1/_4\,(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) + {}^1/_2 \log C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (45)$$

$a \lessgtr b$: Substituting for $[B_2^-]$ the corresponding values from (35') and (36'), there are derived:

$$a > b\text{: pH} = {}^1/_2\,\text{p}Kw + {}^1/_2\,\text{p}K_1 + {}^1/_2 \log \frac{b^2C}{a-b} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (46)$$

$$a < b\text{: pH} = {}^1/_2\,\text{p}Kw + {}^1/_2\,\text{p}K_2 + {}^1/_2 \log (b-a)\,C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (47)$$

Remark. If B_1 is a strong base, $[A_1^+]$ is almost negligible in proportion to Kw/K_1. In this particular case, substituting for $[B_2^-]$ the value found with equation (38) will give:

$$\text{a} > \text{b: pH} = \text{p}Kw + \log bC \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (48)$$

$$\text{a} < \text{b: pH} = \text{p}Kw + \log aC \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (49)$$

A solution of a salt A_aB_b for which hydrolysis is stark, and A_1^+ is the corresponding acid of a strong base, behaves as a solution of the strong base B_1 of which the concentration is bC and aC, respectively, according to $a \lessgtr b$.

If $K \gg 1$, and $a = b$, there will be in the solution almost exclusively B_1 and A_2 molecules. It is easier in this case to consider this new system with the dissociation constants $K_1 = K_{A_2}$ and $K_2 = Kw/K_{B_1}$. As A_2 and B_1 are commonly weak acids and bases, their concentration can be put approximately equal to C in the general relation (8).

Examples

Following examples will illustrate some of the above equations:

NH_4CN 0.1 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-9.16}$: $K \approx 1$; $a = b$.

$$[A_1^+] = [B_2^-] = \frac{C}{1+\sqrt{K}} = \frac{C}{2} > \frac{Kw}{K_1}$$

$$\text{pH} = {}^1/_2\,(9.2 + 9.16) = 9.18.$$

References p. 225

$(NH_4)_2S$ 0.1 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-13}$: $K = 10^{3.8}$. — $a > b$.
$[A_1^+] = (a-b)\ C > Kw/K_1$

$$pH = pK_1 + \log \frac{b}{a-b} = 9.2 + \log 1 = 9.2.$$

$(NH_4)_3PO_4$ 0.1 M: $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-13.3}$: $K = 10^{3.1}$. $a > b$.
$[A_1^+] = (a-b)\ C > Kw/K_1$.

$$pH = pK_1 + \log \frac{b}{a-b} = 9.2 + \log \frac{1}{3-1} = 8.9.$$

$(NH_4)_2CO_3$ 0.1 M:* $K_1 = 10^{-9.2}$; $K_2 = 10^{-10.4}$: $K = 10^{1.2}$. $a > b$.
From equations (35) there are calculated:
$[B_2^-] = 0.055\ C$
$[A_1^+] = 1.055\ C > Kw/K_1$
Hence, equation (40) gives:

$$pH = \tfrac{1}{2}(9.2 + 10.4) + \tfrac{1}{2}\log \frac{0.055}{1.055} = 9.16.$$

Considering the buffer-mixture $(a-b)\ NH_4^+ + b\ NH_3$, we would obtain:

$$pH = 9.2 + \log \frac{1}{1} = 9.2.$$

The same value would have been obtained if the values for $[B_2^-]$ and $[A_1^+]$ were computed from equations (35').
This means that even for K as small as 10, equation (42) can be applied with sufficient accuracy.

Na_2S 0.01 M: $K_1 \leq 10^{-14}$; $K_2 = 10^{-15}$: $K = 10$. $a > b$.
$[A_1^+] < Kw/K_1$.
Although K is not very great, no serious error will be introduced if equation (38) is used for the calculation of $[B_2^-]$. Hence (48) gives:
$pH = 14 + \log bC = 12$.
Actually, hydrolysis of the salt Na_2S results in forming one molecule of NaOH and one molecule of NaHS. The latter being a weak base, the pH of the solution will be determined almost exclusively by the strong base NaOH, the concentration of which can be put equal, if K is great, to the initial concentration of sulphide ions (bC).

II. AMPHOLYTES

An ampholyte is an electrolyte that contains in its molecule some radical A_1 that can behave as an acid, and some radical B_2 that can behave as a base.

Consequently, in a solution of an ampholyte, we shall have to consider two acid-base systems: the acid A_1 with its corresponding base B_1^-, and the base B_2 with its corresponding acid A_2^+.

There is, with a solution of a salt A_aB_b, only the following difference: whereas in aqueous solution the salt A_aB_b is almost completely dissociated into a cations A^+ (acid A_1) and b anions B^- (base B_2), an ampholyte cannot decompose into two separate parts, because acid and base radicals are fixed upon special groups of the molecule.

However, there is no reason that we should not agree that the acid radical

* It is well known that in the case of $(NH_4)_2CO_3$, accurate calculations are much more complicated, because the equilibrium between carbonate and carbaminate has to be considered. This complication has been avoided here for simplicity.

References p. 225

A_1 dissociates, forming H^+-ions and the corresponding base B_1^-, whilst the basic radical B_2 hydrolyses, forming OH^--ions and the corresponding acid A_2^+ *i.e.* the base B_2 takes up hydrions formed by the dissociation of the acid A_1 to form the corresponding acid A_2^+.

Hence general equilibrium equations for a solution of an ampholyte can be written:

$$R\,A_1 - H^+ - R\,B_1^- = 0$$

$$K_1 = \frac{(R\,B_1^-)\,(H^+)}{(R\,A_1)} = Ka$$

$$A_2{+}R' - H^+ - B_2R' = 0$$

$$K_2 = \frac{(B_2\,R')\,(H^+)}{(A_2{+}R')} = \frac{Kw}{Kb}$$

According to the above, hydrogen ion concentration of a solution of an ampholyte can be calculated on a perfectly simular way as for a solution of a salt A_aB_b. Therefore, the general equation (8) applies also for a solution of an ampholyte.

In the particular case that the ampholyte molecule contains only one acid radical and one basic radical, K_1' equals zero, and equilibrium equation is expressed:

$$[H^+]^2 = \frac{\{K_1\,[A_1] + Kw\}K_2}{K_2 + [B_2]} = K_1\,K_2\,\frac{[A_1] + Kw/K_1}{[B_2] + K_2} \quad \ldots\ldots\ (50)$$

$$pH = {}^1/_2\,(pK_1 + pK_2) + {}^1/_2 \log \frac{[B_2] + K_2}{[A_1] + Kw/K_1} \quad \ldots\ldots\ (50')$$

As ampholytes are almost weak acids and weak bases, dissociation will be small, and we can put with sufficient accuracy:

$$pH = {}^1/_2\,(pK_1 + pK_2) + {}^1/_2 \log \frac{C + K_2}{C + Kw/K_1} \quad \ldots\ldots\ (51)$$

If $K_a = K_b$ *i.e.* $K_1K_2 = Kw$, there will be formed equal amounts of H^+-ions by dissociation of A_1 and OH^--ions by hydrolysis of the base B_2. There will be formed also equal amounts of B_1^- anions and A_2^+ cations. The solution therefore is called "isoelectric".

From the above it follows:

$$C_a - [B_1^-] = [A_1] = C_a - [A_2^+] = [B_2].$$

Hence relation (51) simplifies:

$$pH = {}^1/_2\,(pK_1 + pK_2) = {}^1/_2\,pKw \quad \ldots\ldots\ (52)$$

If $K_a > K_b$, *i.e.* $K_1K_2 > Kw$, there will be in the solution more H^+-ions and anions B_1^- than OH^-ions and cations A_2^+.

If $K_a < K_b$, *i.e.* $K_1K_2 < Kw$, there will be formed more OH^--ions and cations A_2^+ than hydrions and anions B_1.

References p. 225

In the usual range of concentration either K_2 or Kw/K_1 will be negligible in proportion to C, and we will obtain:

$$K_a > K_b: \text{pH} = {}^1/_2\,(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) + {}^1/_2 \log \frac{C + K_2}{C} \quad \ldots\ldots\ldots (53)$$

$$K_a < K_b: \text{pH} = {}^1/_2\,(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) + {}^1/_2 \log \frac{C}{C + Kw/K_1} \quad \ldots\ldots (54)$$

If both K_2 and Kw/K_1 are small in proportion to C, it follows:

$$\text{pH} = {}^1/_2\,(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (55)$$

Adding to the solution of such an ampholyte ($K_a \leqq K_b$) acid (H^+) or base (OH^-), we can make $[B_1^-] = [A_2^+]$, and hence, $[B_2] = [A_1]$. The point where this occurs is called the "isoelectric point". There can be derived from the above and from equilibrium equations for the pH at the isoelectric point:

$$[H^+]^2 = K_1 K_2. \text{ Hence: } \text{pH} = {}^1/_2\,(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (56)$$

According to relations (51), (53) and (54) it can be easily seen that the pH of a solution of an ampholyte is higher than this at the I.P. if $K_1K_2 > Kw$ -although pH is less than 7. Acid is to be added to the solution in order to reach the I.P. If, on the contrary, $K_1K_2 < Kw$, we shall have: pH (I.P.) > pH > 7. An amount of base is to be added to reach the I.P.

In most practical cases the deviation of the pH of the solution from the pH at the I.P. is small. The same formula (56) can be used for the calculation of the pH of a solution of an ampholyte for which $K_a = K_b$ (52), or for which $K_a \leqq K_b$, but K_2 and Kw/K_1 both negligible in proportion to C (55).

If we have a solution of an ampholyte for which A_1 or B_2 is a moderately strong acid or base, respectively, the concentration of A_1 and B_2 cannot be put equal to C in this case. The calculation of accurate values would be more complicated.

It is more desirable however to find the pH of the solution by the method of successive approximations. This is easily done as follows: Let $[H^+]_0$ be the H^+-ion concentration calculated from equation (50), with $[A_1] = [B_2] = C$. Relations (1) and (3) give:

$$[A_1] = \frac{[H^+]_0\,[B_1^-]}{K_1} = \frac{[H^+]_0\{C - [A_1]\}}{K_1} = \frac{[H^+]_0\,C}{K_1 + [H^+]_0}$$

$$[B_2] = C - [A_2^+] = C - \frac{[H^+]_0\,C}{K_2 + [H^+]_0} = \frac{K_2\,C}{K_2 + [H^+]_0}$$

These values, substituted in equation (50'), give a new value for the pH of the solution. More accurate values can be further obtained in a similar way.

Remarks

1. General equation (50) is in accordance with the relation that KOLTHOFF[1] and WALKER[9] have derived in a different way:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1\,[A] + Kw}{[A]/K_2 + 1}}$$

where $[A]$ is the concentration of the ampholyte:

References p. 225

2. BREDIG[10] assumed that an ampholyte would be practically an inner salt: acid and basic radicals of the same molecule partially react with formation of "nybride ions".

This problem has been thoroughly studied by BJERRUM[11], who came to the conclusion that many ampholytes are almost entirely present in form of hybride ions. This would be the case with all aliphatic amino acids. A solution of aromatic amino acids would contain hybride-ions and uncharged amino-acid molecules. The latter would preponderate in a solution of aromatic amino-phenols.

Although it can be easily shown that the ratio between hybride-ions and uncharged molecules is a constant for each solution of a particular ampholyte, yet the exact value of this constant cannot be calculated. This, however, has no influence whatever upon the validity of the general equation derived above.

If we consider an amino acid as prototype of an ampholyte, we can compare the solution of the latter with a solution of NH_4Ac.

According to the old conception, the solution of the ampholyte will contain undissociated amino-acid molecules (AB), cations (A^+) and anions (B^-), in consequence of the reactions:

$$NH_2.R.COOH \rightleftharpoons H^+ + NH_2.R.COO^-$$
$$NH_2.R.COOH + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+.R.COOH + OH^-.$$

Equilibrium equations are:

$$k_a = \frac{(NH_2RCOO^-)\ (H^+)}{(NH_2\,R\,COOH)} = \frac{(B^-)\ (H^+)}{(AB)}$$
$$k_b = \frac{(NH_3^+\,R\,COOH)\,(OH^-)}{(NH_2\,R\,COOH)} = \frac{(A^+)\ (OH^-)}{(AB)}$$

We shall assume now that the ampholyte is present in form of hybride-ions (A^+B^-). According to BJERRUM this will be the result of the new equilibrium reactions:

$$\underset{\text{acid}}{NH_3^+.R.COOH} \rightleftharpoons H^+ + NH_3^+.R.COO^-$$
$$K'_A = \frac{(A + B^-)\ (H^+)}{(A^+)}$$
$$\underset{\text{base}}{NH_2.R.COO^-} + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+.R.COO^- + OH^-$$
$$K'_B = \frac{(A^+B^-)\ (OH^-)}{(B^-)}$$

K'_A is the dissociation constant of the new acid $NH_3^+.R.COOH$, and K'_B is the hydrolysis constant of the new base $NH_2.R.COO^-$. Assuming that (AB) in the old conception equals (A^+B^-) in the new conception, BJERRUM derived a simple relation between the old values, k_a and k_b and the new values:

$$K'_A = Kw/k_b\,;\ K'_B = Kw/k_a.$$

In accordance with BRÖNSTED's theory of acids and bases, there exists, how-

References p. 225

ever, a real analogy between the hybride-ions of the amino acid and a salt of the NH_4Ac type, although in the former the acid NH_3^+ and the base COO^- cannot be separated from the rest of the molecule.

Hence, we can write the equilibrium equation for a solution of hybride-ions:

$$\underline{NH_3^+.R.COO^-} \rightleftharpoons H^+ + NH_2.R.COO^-$$
$$\text{acid} \qquad K_A = \frac{(B^-)\,(H^+)}{(A^+\,B^-)}$$
$$NH_3^+.R.\underline{COO^-} + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+.R.COOH + OH^-$$
$$\text{base} \qquad K_B = \frac{(A^+)\,(OH^-)}{(A^+\,B^-)}$$

K_A is the acid dissociation constant of the new acid NH_3^+ —; K_B is the hydrolysis constant of the new base —COO^-. Hence,

$$K_A = Kw/K'_B \; ; \; K_B = Kw/K'_A.$$

In accordance with BJERRUM's assumption:

$$K_A = k_a; \; K_B = k_b.$$

This only means that we measure practically the dissociation constant of the acid R.COOH, if uncharged molecules preponderate in the solution, and the dissociation constant of the acid $NH_3^+.R$, if the solution contains almost exclusively hybride-ions. The same conclusion follows directly from the statements of BJERRUM for solutions that contain both uncharged molecules and hybride-ions, for which he wrote the equilibrium equations:

$$k_a = \frac{(B^-)\,(H^+)}{(AB) + (A^+\,B^-)}$$
$$k_b = \frac{(A^+)\,(OH^-)}{(AB) + (A^+\,B^-)} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (57)$$

Consequently, it is unnecessary to distinguish whether the ampholyte is present in form of uncharged molecules, or in form of hybride-ions. In the latter case, the analogy with salts of the NH_4Ac type is still more pronounced.

Solutions that contain a measurable amount of uncharged molecules can be compared with salt solutions A_aB_b for which hydrolysis is appreciable. There will be in the solution 2 acids R.COOH and $NH_3^+.R'$, and 2 bases $NH_2.R'$ and —$R.COO^-$. However, as k_a and k_b for such solutions have not been determined for any of the 2 acids or bases as isolated items, their significance cannot be properly defined, and these values cannot be used for direct calculation of degree of hydrolysis as in the case of a salt A_aB_b.

Nevertheless, as k_a and k_b are practically mean values, determined in accordance with equations (57), the general equation can be used even in this case, putting for A_1 and B_2 the sum $(AB) + (A^+B^-)$, *i.e.* the concentration of undissociated ampholyte, whether it is present in the form of uncharged molecules or in the form of hybride-ions.

References p. 225

Examples

1. $NH_2.C_6H_4.COOH$: k_a (K_A) $= 10^{-5}$; k_b (K_B) $= 10^{-12}$ or $K_2 = 10^{-2}$

$$pH = {}^1/_2\,(5 + 2) + {}^1/_2 \log \frac{C + 10^{-2}}{C + Kw/K_A}$$

a) $c = 0.1\ M$:

$$pH = 3.5 + {}^1/_2 \log \frac{0.1 + 10^{-2}}{0.1} = 3.52$$

b) $c = 0.01\ M$:

$$pH = 3.5 + {}^1/_2 \log \frac{0.01 + 10^{-2}}{0.01} = 3.65$$

c) at I.P.:

$$pH = {}^1/_2\,(5 + 2) = 3.5.$$

It can be seen that the pH of the solution is higher than the pH at I.P. Furthermore, as the base is extremely weak ($K_2 = 10^{-12}$), the influence of concentration cannot be neglected for solutions for which $c < 0.01\ M$.

2. *Water as an ampholyte*

Equilibrium equations can be written:

$$H_2O - H^+ - OH^- = 0 \ldots\ldots\ldots K_1 = 10^{-14}$$
$$H_3{}^+O - H^+ - H_2O = 0 \ldots\ldots\ldots K_2 = Kw/K_B = 1$$

Hence,

$$pH = {}^1/_2\,(14 + 0) + {}^1/_2 \log \frac{C + 1}{C + 1} = 7.$$

III. GENERAL CONCLUSIONS

1. The great importance of the general formula (8) is due to the fact that this can be written immediately for each salt solution, whether it is a solution of a salt A_aB_b, an acid salt or an ampholyte.

Putting approximated values for the acid $A_1{}^+$ and the base $B_2{}^-$, most accurate results will be computed from this general equation and calculations are easily performed in most cases. However, it is a simple matter to know what quantities can be neglected for special cases in the numerator or/and in the denominator, what permits the formulation of simplified formulas for pH calculation of solutions of certain types of salts. Approximated formulas being derived directly from the general equation, any mistake in the choice of simplified relation that shall be used in each particular case is excluded.

2. The limited range of applicability of simplified relations is properly defined.

The study of different cases that can occur has shown that most frequently different approximated formulas apply for a solution of the same salt, depending upon the concentration of the latter, and also that different relations can be used for solutions of compounds which are apparently similar.

3. The influence of concentration is clearly illustrated by the example of Na_2HPO_4: $K_1' = 10^{-12.3}$; $K_2 = 10^{-7.2}$.

We obtain, for

$c = 0.1\ M$: $pH = {}^1/_2\,(12.3 + 7.2) = 9.75$.

$c = 0.01\ M$: $pH = 9.75 + {}^1/_2 \log \frac{10^{-2}}{10^{-2} + 10^{-1.7}} = 9.50$.

$c = 0.001\ M$: $pH = 7 + 3.6 + {}^1/_2 \log 10^{-3} = 9.10$.

References p. 225

It can be seen that pH decreases if dilution increases, whereas the same value would have been found if calculations were performed with the classical formula for acid salts:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 . C}{K_1 + C}}$$

It is quite obvious that the latter is applicable only for solutions of the salt for which concentration is greater than 0.1 *M*.

4. Furthermore it can be easily shown that the applicability of any simplified formula is limited to a certain dilution.

With proceeding dilution all salts A_aB_b and acid salts will behave as weak acids or weak bases, according to whether $K_1K_2 \leqq Kw$. Finally, when the concentration approaches zero, we derive from the general equation: pH = $^1/_2$ pKw, *i.e.*, the pH of the solution becomes equal to this of the solvent.

The general formula therefore could be the mathematical expression of the diagram of FLOOD[5] as far as salt solutions are concerned. FLOOD shows graphically that the pH of a solution of a salt A_aB_b, an acid salt or an ampholyte will be approximately constant up to a certain dilution, but that the simplified relation that expresses this property cannot be applied for very dilute solutions, in which the above salts behave as weak acids or bases, and finally will reach the pH value of 7.

5. Salts of bi- or tri-basic acids of which all H^+-ions have not been replaced by metal ions are commonly called "acid salts". However, it has been shown that a solution of $NaHSO_4$ 0.01 *M* can be regarded as a solution of a weak (more exactly a moderately strong) acid (HSO_4^-), a solution of Na_2HPO_4 10^{-3} *M* behaves as a solution of a weak base, whereas a solution of $(NH_4)_2HPO_4$ shall be regarded as a solution of a salt A_2B.

6. It is quite obvious from the above that even the more elaborate relation derived for solutions of acid salts, — *i.e.* $[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C}{K_1 + C}}$ — is only applicable under definite conditions. It gives erroneous results in all cases in which B_2^- is a stronger base than it is an acid, *i.e.* if $K_1'K_2 < Kw$. So, for instance, for a solution of Na_2HPO_4 (see above) and even for a solution of $NaHCO_3$, although the deviation for the latter is small owing to the fact that Kw/K_1' is very small in proportion to C in the usual range of concentrations.

The derivation of the classical relation in textbooks is based on the assumption that the anion HA^- of an acid salt dissociates furtheron as an acid, but part of the hydrions react with the anion (base) to form the corresponding acid H_2A. Consequently, the solution will always contain more anions A^{-2} than hydrions. Hence, neglecting the ions of the solvent, we can write: $[A^{-2}] = [H^+] + [H_2A]$.

However, when the anion HA^- is a stronger base than it is an acid ($Kw > K_2K'_1$), $[H^+]$ in the above relation has a negative value, because there will be

References p. 225

formed more OH^- ions than H^+ ions, and part of the OH^- ions will react with the H-ions to form the corresponding acid (H_2O). Avoiding the introduction of negative hydrion concentrations we should write in this case, as discussed above: $[H_2A] = [OH^-] + [A^{-2}]$.

This involves a new relation for the calculation of pH of such a solution, that is quite different from the classical equation.

Hence, in perfect analogy with which has been shown by the study of ampholytes, at least two different formulas can be used for the calculation of pH of solutions of acid salts, depending upon $K_1'K_2 \lessgtr Kw$:

$$K_1'K_2 > Kw\text{: } pH = {}^1/_2\,(pK_1' + pK_2) + {}^1/_2 \log \frac{K_2 + C}{C} \quad \ldots\ldots \text{(53)}$$

$$K_1'K_2 < Kw\text{: } pH = {}^1/_2\,(pK_1' + pK_2) + {}^1/_2 \log \frac{C}{C + Kw/K_1'} \quad \ldots\ldots \text{(54)}$$

If K_2 and Kw/K_1' are both approximately equal to C, the even more complicated formula (50') shall be used. If they can be neglected in proportion to C, the simple relation can be applied: $pH = {}^1/_2\,(pK_1' + pK_2)$.

It can be deduced from the above that the same conclusions hold also for solutions of a salt A_aB_b.

Hence, the relations encountered in most textbooks for the calculation of pH of solutions of acid salts or salts of type A_aB_b are quite insufficient and the application of these equations is inadequate in many cases.

7. If hydrolysis is great, errors become very important if calculations are performed with the classical formulas.

8. It can be easily shown that even approximated formulas for the calculation of pH of acids can be derived from the general equation (8). This, however, is not within the scope of this communication.

9. We have a conviction that the formulation of the general relation will be the most trustful way for the calculation of pH of a salt solution, and that the simplified formulas will always be directly derived from this general equation. Hence, for the calculation of hydrogen-ion concentration of a salt solution we shall make different steps: first, the general equation is written. From the dissociation constants it will be seen whether $K \lessgtr 1$. Putting approximated values for $[A_1^+]$ and $[B_2^-]$ in accordance with this statement, it will be obvious that some minor quantities can be neglected, which results in deriving the simplified relation that will be most convenient.

SUMMARY

There is derived a general equation that can be applied for the calculation of pH of salt solutions, independently of whether it is a salt A_aB_b, an acid salt or an ampholyte.

References p. 225

The resolution of this general equation is easy in many practical cases. However, several simplified relations are derived for special cases.

The limited range of applicability of the latter is properly defined. Consequently, any mistake in the choice of relation that will be used in each particular case is excluded.

It is shown that the classical formulas from textbooks are quite inadequate in many special cases, and even in cases of apparently normal salt solutions.

Plenty of examples are given for the illustration of each particular case.

RÉSUMÉ

On a formulé une relation générale directement applicable pour le calcul du pH d'une solution d'un sel, soit un sel A_aB_b, soit un sel acide, soit un ampholyte.

L'application de cette formule générale est facile dans la plupart des cas pratiques. Néanmoins, plusieurs relations simplifiées ont été déduites pour des cas spéciaux.

Les conditions dans lesquelles chacune de ces formules simplifiées est applicable sont nettement définies. Le choix de la relation à employer dans chaque cas particulier est directement indiqué.

On a montré que les formules généralement adoptées dans les cours de chimie analytique ne sont applicables que dans des cas bien définis. Pour plusieurs solutions de sels, même dans des conditions apparemment normales, elles donnent des résultats erronés.

Plusieurs exemples ont été donnés de chaque cas particulier.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein allgemeiner Ausdruck zur Berechnung des pH einer Salzlösung wird angeführt, welcher sowohl für ein Salz A_aB_b, als für ein saures Salz oder einen Ampholyt angewendet werden kann.

In den meisten praktischen Fällen ist die Anwendung dieser allgemeinen Formel einfach. Trotzdem wurden mehrere vereinfachte Ausdrücke für besondere Falle abgeleitet. Die Anwendungsbedingungen dieser vereinfachten Formeln sind genau definiert, sodass sich die Wahl der richtigen Formeln in jedem einzelnen Fall von selbst ergibt. Die Formeln, welche im allgemeinen in den Lehrbüchern für analytische Chemie angeführt werden, können nur in gewissen wohl umschriebenen Fällen zur Anwendung gebracht werden. Selbst unter scheinbar normalen Bedingungen ergeben sie für mehrere Salzlösungen falsche Werte.

Für jeden praktischen Fall werden mehrere Beispiele angeführt.

REFERENCES

1 I. M. KOLTHOFF, *Die Massanalyse I*, Verlag J. Springer, Berlin, 1930; *Säure-Basen-Indicatoren*, J. Springer, Berlin, 1932.
2 G. SCHWARZENBACH, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, G. Thieme, Leipzig, 1943.
3 G. CHARLOT, *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative*, Masson et Cie, Paris, 1949.
4 H. FLOOD, *Z. Elektrochem.*, 46 (1940) 669.
5 J. W. ARBATSKY, *Z. anal. Chem.*, 115 (1938) 117.
6 R. WEGSCHEIDER, *Monatsh.*, 37 (1916) 425.
7 A. A. NOYES, *Z. physik. Chem.*, 11 (1893) 495.
8 TREVOR, *Z. physik. Chem.*, 10 (1892) 321.
9 J. WALKER AND ASTON, *J. Chem. Soc.*, 67 (1895) 576.
10 BREDIG, *Z. physik. Chem.*, 13 (1894) 323; *Z. Elektrochem.*, 6 (1894) 35.
11 N. BJERRUM, *Z. physik. Chem.*, 104 (1923) 147.

Received April 28th, 1952

REACTION OF BORON COMPOUNDS WITH HYDROXYQUINONES

A COLOUR TEST OF DIAGNOSTIC VALUE

by

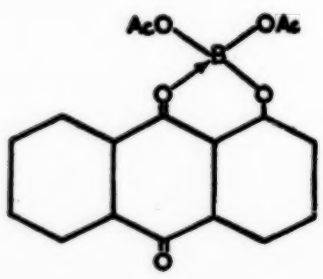
J. R. ANDERSON, K. G. O'BRIEN, AND F. H. REUTER

Chemistry Department, The New South Wales University of Technology, Sydney (Australia)

INTRODUCTION

The reaction of pyroboric acetic anhydride, $(B(OAc)_2)_2O$, with hydroxy- and amino-carbonyl compounds using excess acetic anhydride as a solvent has been studied by DIMROTH[1]. He found that quinones with OH- or NH_2- groups in a *peri* position gave on boiling with this reagent first a characteristic colour change and subsequently formed intensely coloured insoluble reaction products. Working under mild conditions he found that the products contained one boron atom and two acetate residues for each *peri*-hydroxy- or *peri*-amino-quinone group: on heating, acetic anhydride was eliminated yielding the corresponding derivatives of metaboric acid. DIMROTH also observed that non-quinonoid hydroxy carbonyl compounds such as 2:3:4-trihydroxybenzophenone and aceto-naphthols with groups on adjacent carbon atoms reacted similarly though the colours produced were much less intense. Hydroxyxanthones and 8-hydroxyquinoline were the only heterocyclic compounds investigated. Of the former, only compounds with a hydroxyl group in the 1 position (*peri* to the carbonyl group) reacted; 8-hydroxyquinoline was also positive.

In analogy to PFEIFFER'S[2] concept of the constitution of the coordination compounds containing stannic tin and *peri*-hydroxyanthraquinones, these reaction products were shown by DIMROTH to be chelate compounds in which the carbonyl oxygen is coordinated to the boron atom, e.g.(I).



(I)

References p. 237

WILSON[3], on the other hand, has described a colour reaction later studied by WOLFROM *et al*[4]. which has been suggested as a diagnostic test for 5-hydroxyflavones and related compounds. In this test the reagent consists of a solution of boric acid and citric acid (anhydrous) in dry acetone. The effect of a variation of the acidic component in this reaction has been studied by TAUBOECK[5] who found that other organic acids such as oxalic acid also give the colour reaction. It seems possible by analogy that the active agent in the WILSON test is a mixed anhydride involving boric acid and that the two colour reactions are therefore closely related.

During a study of the reactions of borate esters we had observed that triphenyl borate gave intense colours with some hydroxy-quinones. The present investigation was undertaken to study the colour reactions of the borate esters and to compare them with the DIMROTH AND WILSON reactions, to determine the sensitivity of the reactions so as to evaluate their microchemical utility and to attempt to modify the conditions to improve their value as analytical tests. By studying the WILSON AND DIMROTH reactions over a wide range of compounds we have attempted to correlate these two previously unrelated reactions.

METHOD

(*i*) *The substances tested*

Many of these were comparatively rare substances and were donated by workers in the appropriate fields. Where the donors guaranteed the purity, the substances were used without further purification. Where the purity was not known or was doubtful the materials were suitably purified to the correct melting points.

(*ii*) *The reagents*

The reagent referred to hereafter as DIMROTH's reagent was a solution of pyroboric acetic anhydride (PBAA) in acetic anhydride saturated at room temperature. The composition of the PBAA was checked by analysis. When used hot this reagent approximates to the conditions originally employed on a larger scale by DIMROTH.

The modified DIMROTH reagent was a solution of PBAA in crystallizable thiophene-free benzene, saturated at room temperature.

The WILSON reagent was made up freshly each time for use from equal volumes of solutions in anhydrous acetone of boric acid (saturated) and anhydrous citric acid (10 %), conforming with the original technique.

Triphenyl borate was prepared according to the method of PICTET AND GELEZNOFF[6], and the reagent was used as a saturated solution in crystallizable thiophene-free benzene.

Tri-*n*-butyl borate was prepared according to JOHNSON AND TOMPKINS[7].

Tri-*tert.*-butyl borate was obtained by boiling boric acid with a large excess

References p. 237

of the alcohol and continuously removing the water of esterification as the azeotrope through an efficient fractionating column. The pure ester, a colourless liquid (b.p. 60° C at 11 mm; n_D^{15} 1.3902) was obtained by the careful fractionation of the reaction mixture. As reported elsewhere[8], the method of preparation using pyroboric acetic anhydride[9] is not satisfactory.

The reagents later referred to as borate esters containing excess boric acid (polyborate esters), were prepared as described by ANDERSON, O'BRIEN AND REUTER[8] using azeotropic distillation with benzene, combined with a dehydrating agent, to promote the esterification reaction.

All reagents were kept in tightly stoppered bottles and were periodically checked for purity. They were stable for up to six weeks without apparent deterioration.

(iii) *Experimental technique*

A solution of the test substance (1 mg per ml) was prepared in acetic anhydride for use with the DIMROTH reagent and in crystallizable, thiophene-free benzene for all other reagents except for the WILSON test when anhydrous acetone was employed. Substances which were not sufficiently soluble in benzene (*i.e.* glycosides) were dissolved in benzene containing 20 % pure dioxan. Further dilutions to establish the limit of sentitivity were prepared from these stock solutions. The colour reactions were carried out by adding 2 ml of the reagent to 1 ml of the solution in a small test tube which was corked immediately and compared against a white background with a blank of the same concentration.

Since the modified DIMROTH reagent was so much more convenient to use, tests with the DIMROTH reagent for comparison purposes were only carried out on substances typical of each group. This test is most unpleasant and inconvenient to use owing to the disagreable nature of the solvent.

RESULTS

The DIMROTH technique, as originally described, uses excess acetic anhydride as a solvent and requires heating the mixture under reflux for up to one hour. In addition, comparatively large amounts of material are required. We have found that the colour reaction may be carried out using small quantities of material in the cold. However a considerable improvement both in sensitivity and convenience is obtained using a saturated solution of PBAA in benzene. This has been termed the modified DIMROTH reagent. As judged by the depth of colour produced, the reaction appears to be complete within a minute or two and warming makes no appreciable difference on the velocity or degree of completion. The coloured solution initially formed (probably colloidal) are unstable and intensely coloured precipitates form in all instances where the reaction is positive. However, in the very low concentrations of the compounds tested the solutions are stable for at least 15 minutes if the test tubes are stoppered and there is no difficulty in determining whether the colour reaction is positive or negative.

References p. 237

The results of the tests are recorded in Tables I to VII inclusive.

The reactions of normal and tertiary tri-butyl borates were also examined. It was found that no colour changes were obtained when freshly prepared esters were used, yet positive results were obtained if these esters were allowed to stand (stoppered) for some months. This change is attributed to hydrolysis by traces of moisture to give polyborate esters since it was observed that normal and tertiary butyl polyborates prepared by reaction of the alcohol with excess boric acid[8] gave positive reactions similar to triphenyl borate.

The coloured precipitates formed from the reaction of PBAA with alizarin and 1-hydroxyanthraquinone in benzene were analysed. The precipitates were separated by centrifuging, washing and vacuum drying under anhydrous conditions. After hydrolysis in warm water the insoluble hydroxy-carbonyl compound was filtered off and the acetic acid in the filtrate determined by titration with standard alkali to phenolphthalein and after the addition of excess mannitol the boric acid was determined by further titration. All the precipitates were characterised by very high boric acid and very low acetic acid equivalents. In addition it will be seen later that some compounds which contained *peri*-methoxyl rather than hydroxyl groups also gave positive reactions. In the case of methoxyl compounds it is clear that chelate formation to give compounds such as (I) is impossible provided that demethylation does not occur. By isolation of the original material after reaction it was, in fact, shown that demethylation does not occur. The reaction products of the modified DIMROTH reagent are evidently quite different in structure to the products originally obtained by DIMROTH. Investigations as to the nature of the compounds produced are being continued and detailed results will be published elsewhere.

Each group of compounds studied will de briefly discussed under a separate heading.

(*a*) *Naphthoquinones* (Table I)

In all cases the WILSON test was negative. Naphthoquinones having at least one hydroxyl group *peri* to a carbonyl group gave a positive reaction with the DIMROTH, the modified DIMROTH and triphenyl borate reagents. Both 2:3-dihydroxy and 2-hydroxy-1:4-naphthoquinone gave negative results showing that a hydroxyl group *ortho* to a carbonyl group is not sufficient for a positive reaction. Methylation or acetylation of the *peri*-hydroxyl group completely inhibits the reaction.

(*b*) *Anthraquinones* (Table II)

The reactions of the anthraquinones closely parallel those of the naphthoquinones. Reference to Tables I and II will show that in both the naphthoquinone and anthraquinone series, compounds with one *peri*-hydroxyl group give colours yellow to orange but those with two *peri*-hydroxyl groups give colours mauve

References p. 237 *[Text continued p. 233]*

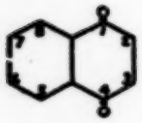


TABLE I

REACTIONS OF NAPHTHOQUINONES

Positions 2	3	5	8	Triphenyl Borate	Modified Dimroth
		-OH		1μg orange	1μg orange
		-OMe		-ve	-ve
-OH				-ve	-ve
-OMe				-ve	-ve
	-Me	-OH		2μg orange	2μg orange
-OH		-OH		2μg orange	2μg orange
-OH		-OMe		-ve	-ve
-OH	-OH			-ve	-ve
		-OH	-OH	2μg mauve	2μg mauve
-OH		-OH	-OH	3μg mauve	3μg mauve
-Me		-OH	-OH	2μg mauve	2μg mauve
		-OAc	-OAc	-ve	-ve

In all tables these figures represent the concentration limit per ml for the test. Due mainly to variation between different observers they are accurate within a factor of two.

The Wilson test was in all cases negative.

The Dimroth reagent gave with 5-hydroxynaphthoquinone a positive reaction of concentration limit 25 μg

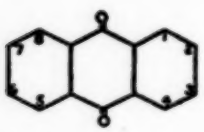


TABLE II

REACTIONS OF ANTHRAQUINONES

Positions 1	2	4	5	8	Triphenyl Borate	Modified Dimroth
-OH					3μg yellow	2μg yellow
	-OH				-ve	-ve
-OH	-OH				1μg yellow	3μg yellow
-OH	-OH	-OH			1μg mauve	1μg mauve
-OH	-OH		-OH	-OH	1μg purple	1μg purple
-OAc					-ve	-ve
-OH			-OH		1μg purple	1μg purple
-OH		-OH			1μg mauve	1μg mauve

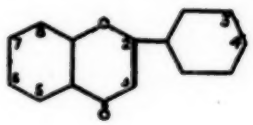
The Wilson reagent was in all cases negative.

The Dimroth reagent gave with 1-hydroxyanthraquinone a positive reaction of concentration limit 25μg.

References p. 237

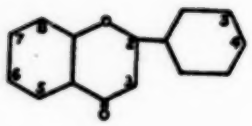
TABLE III

REACTIONS OF FLAVONES AND RELATED COMPOUNDS

Positions							Common Name	Triphenyl Borate, Modified DIMROTH, WILSON*
3	5	6	7	8	3′	4′		
								
-OMe	-OMe		-OMe		-OMe	-OMe	Pentamethyl quercetin	1μg yellow
-OMe	-OMe	O-CH_2-O			O-CH_2-O			1μg yellow
-OMe	-OH		-OMe		O-CH_2-O			1μg yellow
-OMe	-OMe		-OMe		O-CH_2-O			3μg yellow
-OMe	-OH		-OMe		-OMe	-OMe	Tetramethyl quercetin	3μg yellow
-OMe	-OMe		-OMe	-OMe	O-CH_2-O			5μg yellow
-OMe	-OH		-OMe		-OH	-OMe		5μg yellow
-OMe	-OH	O-CH_2-O			O-CH_2-O			5μg yellow
-OMe	-OH		-OH		O-CH_2-O			10μg yellow
-OMe	-OH	-OMe	-OMe		O-CH_2-O			10μg yellow
-OMe	-OMe	-OH	-OMe		O-CH_2-O			10μg yellow
-OH	-OH		-OH		-OH	-OH	Quercetin	10μg yellow
-OMe	-OMe	-OMe	-OMe		-OMe	-OMe	Hexamethyl-quercetagetin	10μg yellow
	-OH		-OMe				Tectochrysin	50μg yellow
OSu-gar	-OH		-OH		-OH	-OH	Rutin	50μg yellow
OSu-gar	-OH		OSu-gar			-OH	Robinin	100μg yellow
OSu-gar	-OH		-OH		-OH	-OH	Quercetrin	100μg yellow

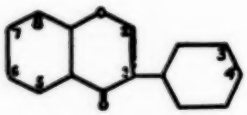
[Continued]

References p. 237



Flavanone

OSugar	OSugar		-OH	Naringin	-ve
-OH	-OH			Hesperetin	-ve
-OH	OSugar			Hesperidin	-ve



Isoflavone

		OSugar		O-CH_2-O		Pseudobaptisin	-ve
-OH	$-C_5H_9$	O-C_4H_7 = CH			-OH	Osajin	30μg yellow
-OH	$-C_5H_9$	O-C_4H_7 = CH	-OH		-OH	Pomiferin	30μg yellow

* The three reagents gave identical results.
The DIMROTH reagent gave with pentamethylquercetin a positive reaction of concentration limit 25μg.

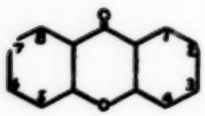


TABLE IV

REACTIONS OF XANTHONES

Positions		Triphenyl Borate, Modified DIMROTH, WILSON*
1	4	
-OH		5μg deep yellow
-OMe		100μg yellow
	-OH	-ve

* These three reagents gave identical results.

References p. 237

to purple. Although hydroxyl or methoxyl groups situated in other positions have small effects on the colour, their presence or absence does not vitiate this broad division. Hence it is clear that, at least within the scope of the compounds tested, the shade of colour may be used to indicate the number of *peri*-hydroxyl groups present in the molecule.

(*c*) *Flavones and related compounds* (Table III)

The 5-substituted flavones and related compounds were found to give positive reactions with the DIMROTH, modified DIMROTH, triphenyl borate and WILSON reagents, the sensitivities to all reagents being the same. Glycoside formation (not involving the 5-hydroxyl group) does not inhibit the reaction since both rutin and robinin give positive reactions.

A compound of this class unsubstituted in the 5 position does not react (pseudobaptisin). Reduction of the 2:3 double bond leads to a negative reaction (hesperetin and naringin). The *iso*flavones osajin and pomiferin give positive reactions; unfortunately, however, insufficient of these were available to permit the preparation and examination of their methyl derivatives.

(*d*) *Xanthones* (Table IV)

From Table IV it will be seen that a positive reaction to all reagents is given when a hydroxyl group is *peri* to the carbonyl group. Methylation reduces the sensitivity considerably although the reactions are still positive. When the hydroxyl group is similarly situated with respect to the cyclic oxygen the reaction is negative.

(*e*) *Acridones* (Table V)

It is evident that methylation or acetylation of the *peri*-hydroxyl group does not effect the reaction. The substituent may be either the 1 or 4 position to give a positive reaction. Therefore a compound with a hydroxyl group *peri* to a nitrogen atom in an aromatic ring is as effective as a *peri*-hydroxyquinone in giving a positive reaction, *cf.* 8-hydroxyquinoline.

The WILSON reagent is less sensitive than either triphenyl borate or the modified DIMROTH reagent.

(*f*) *Aromatic ketones* (Table VI)

From Table VI it will be seen that any aromatic ketone or aldehyde which has either a hydroxyl or methoxyl group in the *ortho* position gives a positive reaction with all except the WILSON reagent which is in every case negative. This class of compound is however distinguished by being much less sensitive than *peri*-hydroxy compounds and the colours produced are very much less intense.

References p. 237

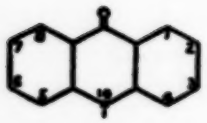


TABLE V

REACTIONS OF ACRIDONES

Positions 1	2	3	4	10	Triphenyl Borate Modified DIMROTH	WILSON
-OMe				-H	3μg deep yellow	50μg yellow
-OMe		-OMe		-H	5μg yellow	50μg yellow
-OMe	-OMe	-OMe		-H	5μg yellow	50μg yellow
-OMe	-OMe		-OMe	-H	3μg deep yellow	50μg yellow
-OMe				-Me	yellow	yellow
			-OMe	-Me	yellow	yellow
			-OH	-Me	3μg deep yellow	50μg yellow
	O-CH_2-O		-OH	-Me	yellow	yellow
	O-CH_2-O		-OAc	-Me	yellow	yellow
	O-CH_2-O		-OMe	-Me	yellow	yellow
-OH				-Me	yellow	yellow

The DIMROTH reagent gave with 4-hydroxy- 10-methylacridone a positive reaction of concentration limit 50μg.

TABLE VI

REACTIONS OF AROMATIC CARBONYL COMPOUNDS

Positions 1	2	4	Triphenyl Borate	Modified DIMROTH	DIMROTH* Cold	DIMROTH* Boiling
-COMe			-ve	-ve	-ve	-ve
-COMe		-OH	-ve	-ve	-ve	-ve
-COMe	-OH		1mg pale yellow	1mg pale yellow	-ve	-ve
-COMe	-OMe		10mg pale yellow	10mg pale yellow		
-COMe	-OH	-OH	1mg pale yellow	1mg pale yellow		
-CHO	-OH		10mg very pale yellow	10mg very pale yellow		
-CHO	-OMe		10mg very pale yellow	10mg very pale yellow		

The WILSON reagent was in all cases negative.

* Although these tests were negative, DIMROTH originally obtained positive reactions with the *ortho*-hydroxy compounds by working in high concentrations and after longer reaction.

References p. 237

TABLE VII

REACTIONS OF MISCELLANEOUS COMPOUNDS

	Triphenyl Borate	Modified DIMROTH	WILSON
Salicylic acid	-ve	-ve	-ve
Benzoin	-ve	-ve	-ve
Benzil	-ve	-ve	-ve
o-nitrophenol	-ve	-ve	-ve
2-hydroxy-3-naphthoic acid	100μg yellow	100μg yellow	-ve
o-nitrobenzene-azoresorcinol	-ve	-ve	-ve
8-hydroxyquinoline	500μg pale yellow	500μg pale yellow	500μg pale yellow
Tumeric	100μg pale yellow	100μg pale yellow	pink
1-aminoanthraquinone	-ve	-ve	-ve
Partially methylated hesperetin chalkone	-ve	-ve	yellow
Dimedone, Diosphenol, Angustione, Acetyl-acetone, Cyclohexane-1:4-dione-2:5-dicarboxylic acid	-ve	-ve	-ve

The original DIMROTH reaction was reported positive with salicylic acid, 8-hydroxyquinoline, 1-aminoanthraquinone, *o*-nitrophenol, and 2-hydroxy-3-naphthoic acid.

(*g*) *Miscellaneous Compounds* (Table VII)

Noteworthy among these are the enolisable compounds dimedone, diosphenol, angustione, cyclohexane-1:4-dione-2:5-dicarboxylic acid and acetyl-acetone, all of which give negative reactions with all reagents. The partially methylated hesperetin chalkone consisted of a mixture of 2:4:6-trimethoxy-3′:4′-dimethoxy chalkone and 2-hydroxy-4:6-dimethoxy-3′:4′-dimethoxy chalkone obtained from hesperetin by methylation in alkaline solution. The fact that this gives negative reactions with the modified DIMROTH and triphenyl borate reagents shows that neither 2-hydroxy nor 2-methoxy chalkones give positive reactions with these reagents. 8-hydroxyquinoline gives a positive reaction with all reagents and 2-hydroxy-3-naphthoic acid gives a positive reaction with all except the WILSON reagent.

DISCUSSION

Perhaps the most unexpected aspect of the results is that whereas in the aromatic series of naphthoquinones and anthraquinones, methylation leads to complete inhibition of reaction, this is not so with other compounds, chief among which are the flavones and acridones. In addition, with the flavones the methoxy compounds are more sensitive than the hydroxy compounds.

References p. 237

There has previously been some conflict in the literature about the behaviour of methoxy flavones to the WILSON reagent. WOLFROM *et al.*[4] found that in the *iso*flavone series methylation of the 5-hydroxyl group leads to a negative test. They concluded from this that methylation of the 5-hydroxyl group would lead to a negative test in the flavone series also. This is at variance with the results of RANGASWAMI AND SESHADRI[10]. The present authors do not consider that there is any conflict in the experimental results for it is evident from the present work that each class of compound must be investigated separately in this connection.

Thus we see that the WILSON test is given by 5-hydroxy flavones and flavonols, 2-hydroxy chalkones[4] and also by the methyl derivatives of these compounds. However, 5-acetoxy flavones do not react[10]. To these positive reactions must now be added 4-hydroxy acridones and their methyl and acetyl derivatives and 1-hydroxy xanthones and methyl derivatives. An outstanding difference between the WILSON reagent and the others is that only the WILSON reagent is positive with 2-hydroxy and 2-methoxy chalkones and thus cannot be used to distinguish between chalkones and flavones or flavonols.

The modified DIMROTH and the triphenyl borate reagents have some advantage of greater convenience of use over the WILSON reagent since the latter must be kept in two stock solutions and mixed just prior to use and moreover the maximum depth of colour is often produced more rapidly. This is particularly evident with the *iso*flavones where in the WILSON test the colour takes about ten minutes to develop but with triphenyl borate the colour is produced immediately.

The usefulness of the original DIMROTH reaction as a diagnostic test for the *peri*-hydroxy-quinone structure is considerably reduced since positive reactions were reported for a considerable number of miscellaneous compounds *viz.* *o*-nitrophenol, 1-aminoanthraquinone, *o*-hydroxyacetophenone, *o*-hydroxysalicylaldehyde, 1-acetyl-2-naphthol, salicylic acid, 2-hydroxy-3-naphthoic acid and 8-hydroxyquinoline. By the use of the modified DIMROTH method or triphenyl borate the interference of *ortho*-nitrophenols, *peri*-amino-quinones and salicylic acid is eliminated. Moreover, since *ortho*-hydroxy aromatic ketones and aldehydes give only very pale colours and the tests are relatively insensitive the interference of this class of compound is not important.

It is evident that the reactions described are suitable for the examination of substances on a micro or semimicro scale and that by suitable calibration the reactions may be used for the colorimetric estimation of any of the substances concerned. There is also the possibility of using the reactions for the estimation of small amounts of boric acid by conversion to the phenyl ester.

ACKNOWLEDGMENTS

For generous gifts of otherwise unobtainable substances we are greatly indebted to Professor M. L. WOLFROM, Ohio State University; Dr. I. WARK AND Dr. J. R. PRICE, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization; Professor A. K. MACBETH, University of Adelaide; Dr. R. G. COOKE, University of Melbourne;

References p. 237

Mr. G. K. HUGHES, University of Sydney; Dr. C. M. WILSON, Research Department California Fruit Growers Exchange; Professor L. H. BRIGGS, University of New Zealand and Dr. E. C. SANDO, Western Regional Research Laboratory, California.

SUMMARY

The reactions of esters of boric acid, the WILSON reagent, the DIMROTH reagent and the modified DIMROTH reagent have been studied with a wide variety of hydroxycarbonyl compounds. The modified DIMROTH reagent and triphenyl borate behave very similarly and these reagents have the advantage of convenience, sensitivity and selectivity over the original DIMROTH test. The WILSON reagent has been found to react with suitable hydroxy and methoxy acridones and xanthones as well as flavones, flavonols and chalkones.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les réactions des esters de l'acide borique (réactifs de WILSON et de DIMROTH, et le réactif de DIMROTH modifié) avec un grand nombre d'hydroxyquinones. Le réactif de DIMROTH modifié et le borate de triphényle se comportent de la même façon; ces réactifs sont plus sensibles et plus sélectifs que le réactif de DIMROTH original. Le réactif de WILSON réagit avec les hydroxy- et méthoxyacridones, et les xanthones, aussi bien qu'avec les flavones, les flavonols et les chalcones.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen der Borsäureester (WILSON- und DIMROTH-Reagens, modifiziertes DIMROTH-Reagens) mit einer grossen Zahl von Oxy-Carbonyl-Verbindungen wurden untersucht. Das modifizierte DIMROTH-Reagens und Triphenylborat verhalten sich gleich; diese Reagentien sind empfindlicher und selektiver als das ursprüngliche DIMROTH-Reagens. Das WILSON-Reagens reagiert mit Oxy-Acridonen, Methoxy-Acridonen, Xanthonen, Flavonen, Flavonolen und Chalconen.

REFERENCES

1 O. DIMROTH, *Ber.*, 54 (1921) 3020; *Ann.*, 446 (1926) 106.
2 P. P. PFEIFFER, *Organische Molekülverbindungen*, Ferdinand Enke, Stuttgart, (1927).
3 C. M. WILSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2303.
4 M. L. WOLFROM, J. E. MAHAN, P. W. MORGAN AND G. F. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1248.
5 K. TAUBOECK, *Naturwiss.*, 30 (1942) 439.
6 A. PICTET AND A. GELEZNOFF, *Ber.*, 36 (1903) 2222.
7 J. R. JOHNSON AND S. W. TOMPKINS, *Organic Syntheses*, Collective Vol. 2. p. 106, John Wiley & Sons, N.Y., (1943).
8 J. R. ANDERSON, K. G. O'BRIEN AND F. H. REUTER, *J. Applied Chem.*, in press.
9 L. KAHOVEC, *Z. Phys. Chem.*, B40 (1938) 135, B43 (1939) 109.
10 S. RANGASWAMI AND T. R. SESHADRI, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 16A (1942) 131.

Received February 25th, 1952

THE PRECIPITATION OF CARBONYL COMPOUNDS WITH 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE

FORMATION OF ISOMERIC DINITROPHENYLHYDRAZONES

by

C. NEUBERG, A. GRAUER, AND B. V. PISHA

Department of Biochemistry, New York Medical College, and the Madison Foundation for Biochemical Research, New York, N.Y. (U.S.A.)

It took a long time before 2,4-dinitrophenylhydrazine (DN) found general application as reagent for carbonyl compounds, producing dinitrophenylhydrazones (DNH).

The chief reason for this was that the original[1] preparation was suggested from equimolar amounts of the reactants by boiling for a lengthy period, or from the components at a deficiency of DN in waterfree media (ethanol, glacial acetic acid). The first preparation of acetone DNH by FISCHER AND ACH[2] was made by nitration of acetone phenylhydrazone. The adaption of preparative methods for analytical purposes, especially for biochemical requirements[3], has been advanced with the experiences gained in using 4-nitrophenylhydrazine. The *p*-nitrophenylhydrazine was at an early date[4] administered as a reagent for the determination of acetone and aldehydes in liquids of physiological origin. Acetone was applied also in urine analysis[5] as test object for the suitability of DN.

The prescriptions suggested for preparation and application of the DN reagent show some disadvantages.

The reaction with the frequently used solution of 1 g DN in 60 ml hot 2*N* HCl is feasible only if the solution is hot or supersaturated. On cooling or standing the hydrochloride precipitates. After filtering, the concentration of the resulting clear solution of the DN hydrochloride is low. When an abundant quantity of methanol or ethanol is added the solution remains clear[5, 6]. This procedure involves a similar disadvantage as the application of DN sulfate in ethanol. In this conventional procedure[7], also recommended in manuals[8], a solution of 4 g DN in 20 ml waterfree H_2SO_4 + 30 ml H_2O + 100 ml ethanol is suggested. It must be taken into account that according to the solubility of many DNH's in alcohol, more or less of the carbonyl derivatives fail to be precipitated; occasionally they are not precipitated at all. This is the explanation for the inconclusive statement[7] that hydroxyaldehydes, hydroxyketones, acyloins and sugars are not precipitated by DN. On the contrary, DN correctly applied, is a proven and excellent reagent for the isolation *e.g.* of glycolaldehyde and trioses as hydrazones[9] and for quantitative precipitation of different sugars in the form of 2,4-dinitrophyiosazones[10]. It is also recommended[11] that the solution in H_2SO_4 and ethanol shall be freshly prepared and used while hot, and to boil it with the carbonyl compound for the preparation of DNH's. If H_3PO_4 is used instead of H_2SO_4 warming of the components on the steambath is required, then addition of alcohol and filtration to eliminate undissolved particles from the viscous liquid. Using this modification the hydrazones should be prepared from equimolar amounts of the reactants and precipitated with H_2O from its solutions[12].

References p. 241/242

To make the application of DN as far as possible unobjectionable the reagent should be easily soluble in H_2O and organic solvents should be avoided. We found that this presupposition is fulfilled when *aqueous perchloric acid* is used *as a solvent for DN*. This otherwise hardly soluble substance dissolves easily at room temperature in aqueous $HClO_4$, and it is possible to prepare with it more concentrated or more diluted solutions. These stock solutions may be kept at room temperature for several weeks without becoming decomposed, if stored in the dark. (Traces of a brown precipitate can be filtered off, if necessary.)

In 50 ml of 30 % $HClO_4$, prepared from equal amounts of H_2O and 60 % $HClO_4$ (as commercially available), 1.2 g DN are dissolved at room temperature by agitating the vessel. (If the DN is a pure material the yellow solution remains clear). As such or after diluting it with a double amount of water, it is stable for a long period of time. The effect of $HClO_4$ is based on the property of this acid to take hold of feeble rest affinities which are not manifested if weaker acids are used.

The perchlorate reagent is freely miscible with alcohol and methylcellosolve (2 methoxyethanol). Therefore, higher aldehydes and ketones which are insoluble in H_2O can be dissolved in a minimum of a suitable organic solvent and then added to the reagent.

In numerous tests we made certain that with the DN perchlorate reagent the precipitation of aldehydes, ketones, keto acids (type of pyruvic acid, levulinic acid), dicarbonyl compounds (type of glyoxal, methylglyoxal, diacetyl, osones), hydroxyaldehydes and hydroxyketones (type glycolaldehyde, trioses, acetol), uronic acids (type galacturonic acid) as well as quantitative formation of osazones[10] can be effected, as well as with the old methods. This is also valid for transosazonation[13], *e.g.* of D-glucosephenylosazone to D-glucose-2,4-dinitrophenylosazone.

The *deproteinization with aqueous perchloric acid*, as recommended by NEUBERG and associates[14] some time ago, has been accepted more and more because of its obvious advantages. There is a good chance that in the resulting perchloric acid filtrates, carbohydrates and simple carbonyl derivatives can be determined directly with the soluble DN perchlorate.

As a rule the reagent in higher concentration should be used if it is applied for the precipitation of the hydrazine derivatives from dilute solutions, and a less concentrated one is suggested for the precipitation from more concentrated solutions. The practical recommendation should be to test a filtrate or centrifugation supernatant of the precipitates by adding more reagent or sufficient water to obtain the most complete precipitation possible. A coprecipitation of the reagent does not occur, since the DN perchlorate is very soluble in water.

Instead of a list of analyses we give the following comparative data: Precipitation took place with 1 ml of acetone 1 : 10,000 with the aqueous perchlorate reagent after 2 minutes and with the alcoholic sulfate reagent after 1 hour. The corresponding precipitation times are for glycolaldehyde, glyceraldehyde, pyruvic acid 3 minutes, 3 minutes, 1 minute, and 1 hour, 2 hours, 10 minutes.

The adsorption analysis of DN compounds[15] which allows a decrease of the determination limit from 8.5 mg[16] to 0.8 μ per ml, that is about hundredfold, was accom-

References p. 241/242

plished easily with this novel reagent. There is no need for the troublesome treatment of the precipitates with dilute acid to eliminate adherent DN, as the highly soluble DN perchlorate is removed without difficulty by water. This is also valid for gravimetric and colorimetric determinations.

The perchlorate reagent generally proves to be satisfactory. Within certain limits a *solution of DN in aqueous* H_2SO_4 is useful too. Other strong acids, *e.g.*, trichloracetic acid show no advantages. Hot *p*-toluene sulfonic acid dissolves DN easily; on cooling the mixture solidifies to a mush of pale yellow needles. As far as we are informed a general application of DN sulfate without alcohol has not been recommended before.

The sulfate reagent is prepared by dissolving 1 g of DN in 8 ml of conc. H_2SO_4 and adding 40 ml H_2O. The solution is yellow and remains clear for several hours after further addition of 50 ml of H_2O. On storage hydrolysis of the sulfate with precipitation of free DN takes place. The sulfate reagent has the advantage of being miscible within certain limits with H_2O. The phosphate reagent mentioned before lacks this quality; it decomposes quickly on addition of H_2O precipitating insoluble free DN and some DN phosphate.

ADDENDUM

Influence of the composition of the reagent on formation of isomeric hydrazones

SIMON[17] announced in 1932 that DNH's appear in different modifications. Since that time a number of similar findings were made[18]. These modifications change from one to the other on crystallization from different solvents.

We observed the following:

If a solution of *p-dimethylaminobenzaldehyde* in a small amount of methanol, methylcellosolve or dioxane is added to the aqueous DN perchlorate reagent a precipitate of the DNH is formed. This precipitate, at the first moment orange colored, changes to light yellow and becomes crystalline. Analogous results are obtained with a fresh solution of DN in aqueous H_2SO_4 or HCl. When alcoholic solutions of DN sulfate or phosphate are used a brown-black hydrazone, tinted reddish at the surface, precipitates, or a form which changes quickly into this red-black modification. The sequence of adding the components is irrelevant. On redissolving in alcohol, acetone, pyridine-acetic acid, dioxane, methylcellosolve or chloroform the yellow form changes to the dark one. On recrystallization from ethylacetate the substance remains light yellow. The compound (M.P. 214° with decomposition) consists of tiny needles; the dark modification is amorphous with a few poor crystals of thorn-apple or druse form. A reddish tinted substance is formed from carbon tetrachloride. It could be a mixture of the other two forms; it crystallizes in sheaf-like needles. The amorphous yellow modification and also the dark one in the wet state change on standing to the crystalline form. Thus a mutual spontaneous transformation takes place.

The behavior of the *DNH of p-diethylaminobenzaldehyde* is analogous; its dark form[12] was known.

The yellow modification of both aldehydes can be filtered off, washed and dried in the dessicator over $CaCl_2$, without alteration. The yellow form occasionally becomes dark on washing with H_2O.

Thus depending upon the composition of the DNreagent different modifications of DNH's can be obtained. On precipitation from an aqueous solution of the reagent the yellow form is favored, from an alcoholic solution the dark amorphous modification usually results.

References p. 241/242

SUMMARY

Disadvantages prevalent in the methods of precipitation of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine are eliminated if perchlorate is used as the reagent. The latter is freely soluble in water and stable in concentrated as well as dilute solutions.

Observations are imparted on conditions for the appearance of DNH's different in color and crystal form.

RÉSUMÉ

On peut éviter les inconvénients prédominants de la méthode de précipitation des composés carbonylés au moyen de la 2,4-dinitrophénylhydrazine, en utilisant le réactif sous forme de perchlorate. Celui-ci est très soluble dans l'eau et stable en solutions concentrées ou diluées.

Les conditions produisant les différences de forme et de couleur des DNH sont décrites.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Nachteile, welche mit der Fällungsmethode der Carbonylverbindungen durch 2,4-Dinitrophenylhydrazin verbunden sind, können vermieden werden, wenn man das Reagens in Form seines Perchlorates zur Anwendung bringt. Letzteres ist in Wasser leicht löslich und ist sowohl in konzentrierten als in verdünnten Lösungen beständig.

Die Bedingungen, unter welchen die nach Farbe und Kristallform verschiedenen Modifikationen von DNH auftreten, werden besprochen.

REFERENCES

1 A. PURGOTTI, *Gaz. chim. ital.*, 24 (1894) 554; TH. CURTIUS AND G. M. DEDICHEN, *J. prakt. Chem.*, [2] 50 (1894) 266.

2 E. FISCHER AND F. ACH, *Ann.*, 253 (1889) 58.

3 C. NEUBERG AND M. KOBEL, *Biochem. Z.*, 203 (1928) 463; 210 (1929) 466; 216 (1929) 493 and following volumes; *Ber.*, 63 (1930) 1986. See also H. K. BARRENSCHEEN AND M. DREGUSS, *Biochem. Z.*, 233 (1931) 305.

4 C. NEUBERG AND F. BLUMENTHAL, *Deut. med. Wochschr.*, 27 (1901) 6; *Beitr. chem. Physiol. u. Pathologie*, 2 (1902) 238; W. C. DE GRAAF, *Pharm. Weekblad*, 44 (1907) 555; *Jahresber. über die Fortschritte der Tierchemie*, 37 (1908) 356.

5 Quoted from the Merck Index, Fifth Edition, Rahway, N. J., 1940, p. 663; List of tests no 542.

6 W. BORSCHE and assoc., *Ann.*, 472 (1929) 209; H. SCHINZ AND G. SCHAEPPI, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 1490.

7 C. F. H. ALLEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 2955; O. L. BRADY, *J. Chem. Soc.*, (1931) 756.

8 R. L. SHRINER AND R. C. FUSON, *The systematic identification of organic compounds*, Third edition, 1948, p. 171.

9 C. NEUBERG AND H. COLLATZ, *Biochem. Z.*, 223 (1930) 494; I. S. NEUBERG, *ibid.*, 221 (1930) 492; 255 (1932) 1; H. COLLATZ AND I. S. NEUBERG, *ibid.*, 255 (1932) 27; H. O. L. FISCHER, L. AHLSTROEM AND H. RICHTER, *Ber.*, 64 (1932) 613; E. BAER AND H. O. L. FISCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 763; B. C. PRESSMANN, L. ANDERSON AND H. A. LARDY, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2405.

10 C. NEUBERG AND E. STRAUSS, *Arch. Biochem.*, 11 (1946) 457.

11 C. D. DOUGLASS, C. L. MORRIS AND S. H. WENDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4023.
12 G. JOHNSON DANA, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5888.
13 I. MANDL, *Arch. Biochem.*, 25 (1950) 109.
14 C. NEUBERG, E. STRAUSS AND L. E. LIPKIN, *Arch. Biochem.*, 4 (1944) 101; *Exptl. Med. and Surg.*, 3 (1945) 39; A. GRAUER, I. MANDL, E. STRAUSS AND C. NEUBERG, *ibid.*, 8 (1950) 301.
15 C. NEUBERG AND E. STRAUSS, *Arch. Biochem.*, 7 (1945) 211.
16 H. KRAUT AND R. W. NEFFLEN, *Z. physiol. Chem.*, 232 (1935) 270; T. ROHLEDER, *ibid.*, 239 (1936) 26.
17 E. SIMON, *Biochem. Z.*, 247 (1932) 171; *Chem. Zent.*, (1932) I, 3472; *Ber.*, 66 (1933) 320.
18 C. NEUBERG AND M. KOBEL, *Biochem. Z.*, 256 (1932) 491; H. BREDERECK, *Ber.*, 65 (1932) 1833; *Chem. Zent.*, (1933) I, 428; W. M. D. BRYANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2335; 60 (1938) 2814; W. BORSCHE and assoc., *Ber.*, 71 (1938) 964: W. DIRSCHERL AND H. NAHM, *Ber.*, 73 (1940) 488; M. ADLER AND O. WINTERSTEINER, *J. Biol. Chem.*, 176 (1948) 886; A. WAHAB, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3580; H. ADKINS AND A. G. ROSSOW, *ibid.*, 71 (1949) 3836; See also ref. 11.

Received April 22nd, 1952

ADSORPTIONSERSCHEINUNGEN AN DEN OBERFLÄCHEN VON SILBERJODIDPARTIKELCHEN „IN STATU NASCENDI"

von

E. SCHULEK UND E. PUNGOR

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest (Ungarn)

In einer früheren Arbeit[1] über die Verwendung von *p*-Äthoxychrysoidin als reversibler Adsorptionsindikator in der Silberiontitration mittels Jodidions und umgekehrt, beschäftigten wir uns mit dem Mechanismus der Indikation. Es wurde bewiesen, dass die reversible Farbänderung des Indikators nach erfolgter Indikation keineswegs einer Desorption bzw. Adsorption des Indikatorfarbstoffes zuzuschreiben ist.

Die Silberjodidpartikelchen sind im Stande, relativ viel *p*-Äthoxychrysoidin zu adsorbieren. — Gibt man etwa 6-8 Tropfen einer 0.2 %-igen *p*-Äthoxychrysoidinlösung zu 100 ml einer 0.001 *M* Silbernitratlösung, so verschwindet praktisch die ganze Farbstoffmenge, deren Konzentration etwa $6 \cdot 10^{-6}$—$8 \cdot 10^{-6}$ *M* entsprach, schon nach Zugabe von 50 Äquiv.-% KJ, durch Adsorption aus der Lösung. Nach Koagulieren und Absetzen des AgJ-Adsorbats erscheint die Lösung farblos. Die Farbänderung erfolgte an der Oberfläche des Farbstoffadsorbats und ist mit Protonenaufnahme bzw. Protonenabgabe verbunden. Die FAJANS'sche Theorie der Adsorptionsindikatoren musste also so formuliert werden, dass die Farbänderung der Adsorptionsindikatoren im Äquivalenzpunkt von den durch die Adsorptionskräfte veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Farbstoffe in den Farbstoffadsorbaten bedingt ist. Bei dem Silberjodid-*p*-Äthoxychrysoidin-Adsorbat wurde die Veränderung der Dissoziationskonstante der Farbstoffbase, bei dem Silberhalogenid-Eosin (Fluorescein)-Adsorbat die Veränderung des Löslichkeitsproduktes des Silbereosinats (Fluoresceinats) bewiesen. Allerdings dürfen wir nicht ausser Acht lassen, das die erwähnte Änderung der physikalisch-chemischen Konstanten der adsorbierten Farbstoffe in den meisten Fällen in grossem Masse von der Natur der Oberfläche des Silberhalogenids und deren Ladung abhängt. Umsomehr erschien es uns von Interesse zu untersuchen, inwieweit sich das Mass der Oberflächenadsorption des Silberhalogenids, in unserem Fall die *p*-Äthoxychrysoidinadsorption an Silberjodid, mit der Ladung ändert, wenn also die Silberjodidoberfläche durch vorhandene Jodidionen negativ,

Literatur S. 254

bzw. durch Silberionen positiv aufgeladen ist. Gleichzeitig waren wir aber der Hoffnung, mit diesen Versuchen einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Adsorption zu gewinnen.

Die Versuche wurden in zwei Richtungen ausgeführt. Es wurden teils Adsorptionsversuche mit Silberjodid „in statu nascendi" ausgeführt, (Gruppe I) wo also beim Fällen des Silberjodids der Farbstoff vorhanden war, teils wurde der Farbstoff nach erfolgter Fällung des Silberjodids, der Lösung zugefügt (Gruppe II).

In den Adsorptionsversuchen mit Silberjodid „in statu nascendi" sind nun vier (I-IV; vgl. Tabellen I-IV), in den schon mit vorher gefälltem Silberjodid ausgeführten dagegen nur zwei Varianten (V-VI; vgl. Tabellen V und VI) zu unterscheiden. Alle diese müssen — wenn auch nur in grossen Zügen — einzeln beschrieben bzw. behandelt werden.

TABELLE I

AUSGEGANGEN AUS KJ-LÖSUNG

pH der Lösung	Ag·-Überschuss %	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / g AgJ — Einzeln	M.-Wert	mol Farbs. / mol AgJ
1	50	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$9.39 \cdot 10^{-5}$ $8.56 \cdot 10^{-5}$	$8.98 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$15.84 \cdot 10^{-5}$ $15.52 \cdot 10^{-5}$	$15.68 \cdot 10^{-5}$	$3.68 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$25.77 \cdot 10^{-5}$ $26.03 \cdot 10^{-5}$	$25.90 \cdot 10^{-5}$	$6.08 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$28.11 \cdot 10^{-5}$ $28.15 \cdot 10^{-5}$	$28.13 \cdot 10^{-5}$	$6.61 \cdot 10^{-2}$
1.3	10	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$9.74 \cdot 10^{-5}$ $9.77 \cdot 10^{-5}$	$9.76 \cdot 10^{-5}$	$2.29 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$16.48 \cdot 10^{-5}$ $27.54 \cdot 10^{-5}$	$16.48 \cdot 10^{-5}$	$3.87 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$28.13 \cdot 10^{-5}$	$27.84 \cdot 10^{-5}$	$6.53 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$37.07 \cdot 10^{-5}$ $36.75 \cdot 10^{-5}$	$36.91 \cdot 10^{-5}$	$8.67 \cdot 10^{-2}$

Die Unabhängigkeit der Isothermen von der Adsorptionsdauer beweisen die Versuche der Tabelle VII, die Temperaturabhängigkeit die der Tabelle VIII, die pH-Abhängigkeit der Adsorptionsisothermen dagegen die Versuche der Tabelle IX.

Die Versuche der Tabellen VII-IX wurden nur mit Silberjodid „in statu nascendi" ausgeführt.

Literatur S. 254

TABELLE II

AUSGEGANGEN AUS KJ-LÖSUNG

pH der Lösung	J'-Überschuss %	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes mol Farbs. / g AgJ		mol Farbs. / mol AgJ
			Einzeln	M.-Wert	
1.3	100	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$10.71 \cdot 10^{-5}$ $10.84 \cdot 10^{-5}$	$10.78 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$20.75 \cdot 10^{-5}$ $20.67 \cdot 10^{-5}$	$20.71 \cdot 10^{-5}$	$4.86 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$36.87 \cdot 10^{-5}$ $36.77 \cdot 10^{-5}$	$36.82 \cdot 10^{-5}$	$8.65 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$53.84 \cdot 10^{-5}$ $53.84 \cdot 10^{-5}$	$53.84 \cdot 10^{-5}$	$12.65 \cdot 10^{-2}$
1.3	50	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$10.36 \cdot 10^{-5}$ $10.47 \cdot 10^{-5}$	$10.42 \cdot 10^{-5}$	$2.44 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$20.72 \cdot 10^{-5}$ $20.80 \cdot 10^{-5}$	$20.76 \cdot 10^{-5}$	$4.86 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$36.18 \cdot 10^{-5}$ $36.28 \cdot 10^{-5}$	$36.23 \cdot 10^{-5}$	$8.51 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$52.15 \cdot 10^{-5}$	$52.15 \cdot 10^{-5}$	$12.25 \cdot 10^{-2}$
1.3	10	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$10.41 \cdot 10^{-5}$ $10.47 \cdot 10^{-5}$	$10.44 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$20.64 \cdot 10^{-5}$ $20.54 \cdot 10^{-5}$	$20.59 \cdot 10^{-5}$	$4.83 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$35.05 \cdot 10^{-5}$ $35.02 \cdot 10^{-5}$	$35.04 \cdot 10^{-5}$	$8.23 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$41.92 \cdot 10^{-5}$ $43.29 \cdot 10^{-5}$	$42.61 \cdot 10^{-5}$	$10.00 \cdot 10^{-2}$

Adsorptionsversuche mit Silberjodid „in statu nascendi". (Gruppe I)

1. Variante. Die Fällung von AgJ wird aus KJ mit $AgNO_3$ in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin wie folgt durchgeführt. In einer Versuchsreihe wurden je 3.00 ml 0.01 *M* Kaliumjodidlösung in Messkolben von 50 ml Inhalt mit 20 ml frisch ausgekochtem und abgekühltem Wasser versetzt, mit Schwefelsäure, auf einen bestimmten und erwünschten pH-Wert gebracht, mit zunehmenden Mengen einer 10^{-5} *M* *p*-Äthoxychrysoidin-HCl-Lösung versetzt, endlich mit 0.01 *M* Silbernitratlösung bis zum Äquivalenzpunkt „quasi" titriert. Der entstandene Niederschlag wurde durch Schütteln koaguliert, die Lösung mit bestimmtem Silbernitratüberschuss versetzt, abermals tüchtig durchgeschüttelt und mit Wasser bis zur Marke ergänzt. Nach einer Viertelstunde wurden die niederschlaghaltigen Lösungen zentrifugiert und dann genau 10.00 ml Anteile der klaren Lösung nach Einstellung auf pH = 1 auf 20.00 ml verdünnt im Stufenphotometer auf ihren Farbstoffgehalt geprüft.

Literatur S. 254

TABELLE III

AUSGEGANGEN AUS $AgNO_3$-LÖSUNG

pH der Lösung	Ag^+-Überschuss %	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / g AgJ, Einzeln	mol Farbs. / g AgJ, M.-Wert	mol Farbs. / mol AgJ
1.1	50	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$8.19 \cdot 10^{-5}$	$8.01 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-2}$
			$7.84 \cdot 10^{-5}$		
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$14.52 \cdot 10^{-5}$	$14.61 \cdot 10^{-5}$	$3.43 \cdot 10^{-2}$
			$14.69 \cdot 10^{-5}$		
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$22.06 \cdot 10^{-5}$	$22.12 \cdot 10^{-5}$	$5.19 \cdot 10^{-2}$
			$22.17 \cdot 10^{-5}$		
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$22.15 \cdot 10^{-5}$	$25.15 \cdot 10^{-5}$	$5.91 \cdot 10^{-2}$
1.3	10	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$9.45 \cdot 10^{-5}$	$9.63 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-2}$
			$9.80 \cdot 10^{-5}$		
		$35.51 \cdot 10^{-6}$	$18.50 \cdot 10^{-5}$	$18.58 \cdot 10^{-5}$	$4.34 \cdot 10^{-2}$
			$18.52 \cdot 10^{-5}$		
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$30.22 \cdot 10^{-5}$	$30.28 \cdot 10^{-5}$	$7.10 \cdot 10^{-2}$
			$30.33 \cdot 10^{-5}$		
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$39.60 \cdot 10^{-5}$	$39.60 \cdot 10^{-5}$	$9.30 \cdot 10^{-2}$

II. Variante. Es wurde genau, wie bei I. jedoch mit der Abänderung verfahren, dass nach dem Koagulieren des Adsorbats die Lösung anstatt mit Silbernitrat, mit bestimmtem Kaliumjodidüberschuss versetzt wurde. Die weitere Behandlung blieb aber dieselbe.

Die III. und IV. Variante sind mit der I. bzw. II. bis auf Einzelheiten identisch, nur die Fällung wurde anstatt aus Kaliumjodid, aus 3.00 ml 0.01 *M* Silbernitratlösung mittels 0.01 *M* Kaliumjodidlösung vorgenommen.

Adsorptionsversuche mit im vorhinein gefälltem Silberjodid (Gruppe II)

V. Variante. In einer Versuchreihe wurden je 3 ml 0.01 *M* Kaliumjodidlösung in Messkolben von 50 ml Inhalt mit 20 ml frisch ausgekochtem und abgekühlten Wasser versetzt, mit Schwefelsäure auf einen bestimmten und erwünschten pH-Wert gebracht und, mit der äquivalenten Menge 0.01 *M* Silbernitratlösung „quasi" titriert. Der entstandene Niederschlag wurde durch Schütteln koaguliert und die Lösung mit einem bestimmten Silbernitratüberschuss versetzt, abermals tüchtig durchgeschüttelt, endlich mit zunehmenden Mengen einer 10^{-5} *M* *p*-Äthoxychrysoidin-HCl-Lösung versetzt und 15 Minuten lang zwecks Adsorption geschüttelt. Die bis zur Marke ergänzten Lösungen wurden nun nach einer weiteren Viertelstunde zentrifugiert. Genau 10.00 ml Anteile der klaren Lösung wurden nach Einstellung der Lösung auf pH = 1 auf genau 20.00 ml verdünnt und im Stufenphotometer auf ihren Farbstoffgehalt geprüft.

Literatur S. 254

TABELLE IV

AUSGEGANGEN AUS $AgNO_3$-LÖSUNG

pH der Lösung	J'-Überschuss %	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / g AgJ, Einzeln	M.-Wert	mol Farbs. / mol AgJ
1.3	100	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$10.57 \cdot 10^{-5}$ $10.68 \cdot 10^{-5}$	$10.63 \cdot 10^{-5}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$21.34 \cdot 10^{-5}$ $21.34 \cdot 10^{-5}$	$21.34 \cdot 10^{-5}$	$5.01 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$39.77 \cdot 10^{-5}$ $39.75 \cdot 10^{-5}$	$39.76 \cdot 10^{-5}$	$9.34 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$55.63 \cdot 10^{-5}$ $56.26 \cdot 10^{-5}$	$55.95 \cdot 10^{-5}$	$13.14 \cdot 10^{-2}$
1.3	50	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$10.65 \cdot 10^{-5}$ $10.68 \cdot 10^{-5}$	$10.67 \cdot 10^{-5}$	$2.51 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$21.07 \cdot 10^{-5}$ $21.12 \cdot 10^{-5}$	$21.10 \cdot 10^{-5}$	$4.95 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$37.03 \cdot 10^{-5}$ $37.06 \cdot 10^{-5}$	$37.05 \cdot 10^{-5}$	$8.70 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$58.06 \cdot 10^{-5}$ $57.84 \cdot 10^{-5}$	$57.95 \cdot 10^{-5}$	$13.60 \cdot 10^{-2}$
1.3	10	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$10.68 \cdot 10^{-5}$ $10.73 \cdot 10^{-5}$	$10.71 \cdot 10^{-5}$	$2.52 \cdot 10^{-2}$
		$35.51 \cdot 10^{-6}$	$20.75 \cdot 10^{-5}$ $20.97 \cdot 10^{-5}$	$20.86 \cdot 10^{-5}$	$4.90 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$33.74 \cdot 10^{-5}$ $34.33 \cdot 10^{-5}$	$34.04 \cdot 10^{-5}$	$7.99 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$46.14 \cdot 10^{-5}$ $44.14 \cdot 10^{-5}$	$45.14 \cdot 10^{-5}$	$10.60 \cdot 10^{-2}$

TABELLE V

pH der Lösung	Ag'-Überschuss %	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / g AgJ, Einzeln	M.-Wert	mol Farbs. / mol AgJ
1.3	50	$1.67 \cdot 10^{-6}$ $8.35 \cdot 10^{-6}$ $16.67 \cdot 10^{-6}$ $33.51 \cdot 10^{-6}$ $1.67 \cdot 10^{-6}$	nicht auswertbar		
1.3	10	$8.35 \cdot 10^{-6}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$ $0.71 \cdot 10^{-5}$	nicht auswertbar $0.67 \cdot 10^{-5}$	 $0.16 \cdot 10^{-2}$
		$16.67 \cdot 10^{-6}$	$1.51 \cdot 10^{-5}$ $1.53 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-5}$	$0.36 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$2.64 \cdot 10^{-5}$ $2.55 \cdot 10^{-5}$	$2.60 \cdot 10^{-5}$	$0.61 \cdot 10^{-2}$

Literatur S. 254

TABELLE VI

pH der Lösung	J'-Überschuss %	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / g AgJ, Einzeln	M.-Wert	mol Farbs. / mol AgJ
1.3	100	$3.35 \cdot 10^{-6}$	$1.11 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-5}$	$0.27 \cdot 10^{-2}$
			$1.16 \cdot 10^{-5}$		
		$8.35 \cdot 10^{-6}$	$2.02 \cdot 10^{-5}$	$2.12 \cdot 10^{-5}$	$0.50 \cdot 10^{-2}$
			$2.21 \cdot 10^{-5}$		
		$16.67 \cdot 10^{-6}$	$3.19 \cdot 10^{-5}$	$3.15 \cdot 10^{-5}$	$0.74 \cdot 10^{-2}$
			$3.11 \cdot 10^{-5}$		
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$4.85 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-2}$
			$4.70 \cdot 10^{-5}$		
1.3	50	$3.35 \cdot 10^{-6}$	nicht auswertbar		
		$8.35 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$0.29 \cdot 10^{-2}$
			$1.32 \cdot 10^{-5}$		
		$16.67 \cdot 10^{-6}$	$2.12 \cdot 10^{-5}$	$2.13 \cdot 10^{-5}$	$0.50 \cdot 10^{-2}$
			$2.14 \cdot 10^{-5}$		
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$3.44 \cdot 10^{-5}$	$3.48 \cdot 10^{-5}$	$0.82 \cdot 10^{-2}$
			$3.52 \cdot 10^{-5}$		
1.3	10	$3.35 \cdot 10^{-6}$	nicht auswertbar		
		$8.35 \cdot 10^{-6}$	$0.44 \cdot 10^{-5}$	$0.43 \cdot 10^{-5}$	$0.10 \cdot 10^{-2}$
			$0.42 \cdot 10^{-5}$		
		$16.67 \cdot 10^{-6}$	$0.91 \cdot 10^{-5}$	$0.91 \cdot 10^{-5}$	$0.21 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$2.47 \cdot 10^{-5}$	$2.38 \cdot 10^{-5}$	$0.55 \cdot 10^{-2}$
			$2.28 \cdot 10^{-5}$		

TABELLE VII

AUSGEGANGEN AUS $AgNO_3$-LÖSUNG

pH der Lösung	Ag'-Überschuss %	Wartezeit bei der Adsorption Min.	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / g AgJ	mol Farbs. / mol AgJ
1.3	10	40	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$9.63 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-2}$
			$33.51 \cdot 10^{-6}$	$18.51 \cdot 10^{-5}$	$4.34 \cdot 10^{-2}$
			$83.52 \cdot 10^{-6}$	$30.27 \cdot 10^{-5}$	$7.10 \cdot 10^{-2}$
			$166.74 \cdot 10^{-6}$	$39.60 \cdot 10^{-5}$	$9.30 \cdot 10^{-2}$
1.3	10	180	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$9.85 \cdot 10^{-5}$	$2.31 \cdot 10^{-2}$
			$33.51 \cdot 10^{-6}$	$18.64 \cdot 10^{-5}$	$4.37 \cdot 10^{-2}$
			$83.52 \cdot 10^{-6}$	$30.27 \cdot 10^{-5}$	$7.11 \cdot 10^{-2}$
			$166.74 \cdot 10^{-6}$	$39.28 \cdot 10^{-5}$	$9.22 \cdot 10^{-2}$

Literatur S. 254

TABELLE VIII

AUSGEGANGEN AUS KJ-LÖSUNG

pH der Lösung	J'-Überschuss %	Temperatur C°	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / g AgJ	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / mol AgJ
1.3	100	20	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$10.77 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^{-2}$
			$33.51 \cdot 10^{-6}$	$20.71 \cdot 10^{-5}$	$4.86 \cdot 10^{-2}$
			$83.52 \cdot 10^{-6}$	$36.82 \cdot 10^{-5}$	$8.64 \cdot 10^{-2}$
			$166.74 \cdot 10^{-6}$	$53.89 \cdot 10^{-5}$	$12.65 \cdot 10^{-2}$
1.3	100	38.5	$33.51 \cdot 10^{-6}$	$15.30 \cdot 10^{-5}$	$3.59 \cdot 10^{-2}$
			$83.52 \cdot 10^{-6}$	$23.96 \cdot 10^{-5}$	$5.63 \cdot 10^{-2}$
			$166.74 \cdot 10^{-6}$	$24.80 \cdot 10^{-5}$	$5.82 \cdot 10^{-2}$

TABELLE IX

AUSGEGANGEN AUS KJ-LÖSUNG

pH der Lösung	Ag⁺-Überschuss %	Anfangskonzentration des Farbstoffes mol/l	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / g AgJ	Menge des adsorbierten Farbstoffes: mol Farbs. / mol AgJ
1	50	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$8.97 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$15.68 \cdot 10^{-5}$	$3.68 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$25.90 \cdot 10^{-5}$	$6.08 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$28.13 \cdot 10^{-5}$	$6.61 \cdot 10^{-2}$
2	50	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$9.40 \cdot 10^{-5}$	$2.20 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$15.88 \cdot 10^{-5}$	$3.73 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$	$24.72 \cdot 10^{-5}$	$5.80 \cdot 10^{-2}$
		$166.74 \cdot 10^{-6}$	$29.57 \cdot 10^{-5}$	$6.85 \cdot 10^{-2}$
4.8	50	$16.67 \cdot 10^{-6}$	$9.68 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-2}$
		$33.51 \cdot 10^{-6}$	$15.85 \cdot 10^{-5}$	$3.72 \cdot 10^{-2}$
		$83.52 \cdot 10^{-6}$ } nicht auswertbar		
		$166.74 \cdot 10^{-6}$ }		

VI. Variante. Es wurde genau wie bei V, jedoch mit der Abänderung verfahren, dass die Lösung nach dem Koagulieren des Silberjodids anstatt mit Silbernitrat, mit einem bestimmten Kaliumjodidüberschuss versetzt wurde. Die weitere Behandlung war dieselbe.

Den Varianten III und IV entsprechende Versuche fallen von selbst weg, da das Adsorptivum nachträglich zugefügt wird.

Literatur S. 254

Weitere Versuche über die Zeit-, Temperatur- und pH-Abhängigkeit der Adsorption

Die Versuche der Tabellen VII, VIII und IX wurden nur mit Silberjodid „in statu nascendi" wie bei Variante I, doch bei verschiedener Adsorptionsdauer und Temperatur bzw. Wasserstoffionenkonzentration ausgeführt.

BESPRECHUNG DER RESULTATE

Das wichtigste Ergebnis unserer Adsorptionsversuche ist die strenge Reproduzierbarkeit der Adsorptionsisothermen, unabhängig davon, ob das Adsorptivum — das *p*-Äthoxychrysoidin — vor, oder nach der Ausbildung der Silberjodidpartikelchen dem Reaktionsgemisch zugegeben wurde. Dies beweisen die Tabellen I-IV, welche die Resultate der Adsorptionsversuche (der Gruppe 1) an AgJ-Partikelchen „in statu nascendi", bzw. die Tabellen V-VI, welche die Ergebnisse der Adsorptionsversuche (der Gruppe 2) an schon fertigen Silberjodidteilchen zusammenfassen. Es muss nachdrüklich hervorgehoben werden, dass die Versuchsergebnisse der Gruppe 1. durch die Änderung der Geschwindigkeit des „quasi Titrierens", (Entstehungsgeschwindigkeit der Silberjodidpartikelchen!) sowie durch die Änderung der Adsorptionsdauer (Tabelle VII) kaum zu beeinflussen war. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen „in statu nascendi" beweisen die Versuche der Tabelle VIII, wie dies übrigens auch zu erwarten waren. Die durch die Ergebnisse der Tabelle IX bewiesene pH-Unabhängigkeit beansprucht aber eine eingehendere Erörterung. Aus allen diesen Beobachtungen bzw. Tatsachen werden nun besonders wichtige Folgerungen gezogen.

1. Die Grund- oder Bauteilchen der Silberjodidpartikelchen, d.h. die Mikrokristalle, welche ihren Dimensionen nach als Kolloidale Teilchen betrachtet werden, bilden sich von den äusseren Faktoren, wenigstens von den von uns variierten Faktoren (Geschwindigkeit des „quasi Titrierens" usw.) unabhängig aus.

2. Der Dispersitätsgrad der Teilchen ändert sich — wenigstens während der Dauer der Adsorption — nicht oder in nur vernachlässigbarem Masse. Dies bedeutet, dass der thermodynamisch stabile Zustand in den kolloidalen Dimensionen zu suchen ist. Diesbezügliche Berechnungen von BUZÁGH* weisen übrigens eindeutig auf die Richtigkeit dieser Auffassung hin.

Dementsprechend kann man sich nun die Bildung der Silberjodidpartikelchen folgendermassen vorstellen. Die infolge von Stossreaktionen sich bildenden nicht hydrophilen Silberjodidmoleküle haben die Tendenz, sich aus dem molekulardispersen System abzuscheiden. Es bilden sich also bald Niederschlagszentren, welche mit grosser Geschwindigkeit eine bestimmte Grösse erreichen ohne etwas von den anwesenden Farbstoffmolekülen zu adsorbieren. Folglich muss angenommen werden, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Zentren in diesem Stadium ein Mehrfaches der Adsorptionsgeschwindigkeit ist. Erreicht nun das Partikelchen

* Persönliche Mitteilung von Prof. A. BUZÁGH.

Literatur S. 254

seine durch die anwesenden Farbstoffmoleküle bedingte Grösse, bei welcher Dimension sein Zustand als stabil betrachtet werden kann, so sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit der Niederschlagszentren. Die Verkleinerung des Dispersitätsgrades, d.h. das „Altern" der kolloiden Teilchen, geht aber nur langsam vonstatten, wenn nur das Koagulieren durch künstliches Eingreifen nicht beschleunigt wird.

Nachdem aber die adsorbierte Farbstoffmenge nach künstlichem Koagulieren einen grossen Wert besitzt, kann weiter gefolgert werden, dass sich die Bauteilchen der Silberjodidpartikelchen, welche nach unserer Berechnung etwa in den Bereich von 10-100 mμ fallen, nicht etwa mit ihren ganzen Oberflächen, sondern kettenartig vereinigen. Für diese Annahme spricht — allerdings nur durch Analogie — auch die in Figur 1 wiedergegebene elektronenmikroskopische Aufnahme* (15.000-fache Vergrösserung) an der sich deutlich erkennen lässt, dass die Bauteilchen der Silberjodidpartikelchen nur an einem bestimmten Punkt miteinander verbunden sind.

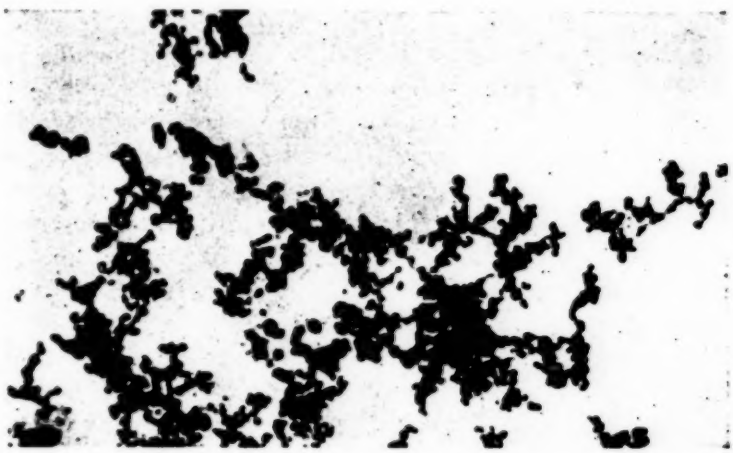


Fig. 1. AgJ-Koagulum 1 : 15.000

Unsere oben angeführten Vorstellungen haben natürlich ihre Gültigkeit nur bei Voraussetzung einer monomolekularen Adsorptionsoberfläche. Eine der Wirklichkeit näher liegende Annahme einer mehrschichtigen Adsorptionsoberfläche, sowie Untersuchungen in dieser Richtung sind für später gedacht.

Und nun sollen die einzelnen Beobachtungen besprochen bzw. erklärt werden. In den Versuchen der Gruppe I (Tabellen I-IV) ist die Menge des adsorbierten Farbstoffes bedeutend grösser, als in den Versuchen der Gruppe 2 (Tabellen

* Die Aufnahme wurde im Elektronenmikroskopischen Laboratorium der Ungarischen Akademie der Wissenschaften von Herrn Dr. F. GUBA gemacht, wofür ihm die Autoren bestens danken.

Literatur S. 254

5.u.6). Dies kann damit erklärt werden, dass die Ausbildung der Adsorptionsoberflächen in den Elementarkriställchen eine bestimmte Zeit beansprucht. Sind nun in dieser Zeit Farbstoffmoleküle vorhanden, so besetzen diese alle neu ausgebildeten ihn enentsprechenden aktiven Plätze (Tabellen I-IV). Die einmal adsorbierten Farbstoffmoleküle können nur schwer abgerissen bzw. abgestossen werden. Sie erleiden in ihrer Struktur eine durch die Adsorptionskräfte bedingte Änderung, welche die adsorbierten Moleküle unter anderem befähigt, Protonen aufzunehmen bzw. abzustossen. Diese Eigenschaft des Adsorbats wird beibehalten. So haben wir in einer früheren Arbeit[2] gezeigt, dass die *p*-Äthoxychrysoidin-Silberhalogenid-Adsorbate verschiedene Dissoziationskonstanten besitzen. Das einmal an Silberjodid adsorbierte *p*-Äthoxychrysoidin besass die diesem Adsorbat entsprechenden kennzeichnenden Eigenschaften, welche durch Hinzufügen von Chloriden nicht zu verändern waren. So konnte eine Silbernitratlösung in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin mit einer Jodidlösung auch dann austitriert werden, wenn das Titrieren durch Hinzufügen von wenig Chloridlösung unterbrochen wurde. Dagegen war die Silberlösung mit Jodidlösung nicht mehr zu titrieren, wenn das Titrieren in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin mit Chloridlösung angefangen wurde. Somit musste die Annahme, das der Chloridteil des Silberchlorids im Laufe des Titrierens gegen Jodid ausgetauscht wird, verfallen. Es kann also auch mit Recht angenommen werden[2], dass die schon einmal adsorbierten Farbstoffmoleküle nur schwer ihren eingenommenen Platz verlassen, wenn der Ionenüberschuss qualitativ und quantitativ geändert wird. Dies bedeutet aber wieder, dass in unserem Fall die Veränderung in der Elektronenhülle der adsorbierten Farbstoffmoleküle nicht bloss mit der Änderung ihrer Dissoziationskonstanten, sondern auch mit der Änderung der VAN DER WAALS-Kräfte zwischen den Molekülen und der Silberjodidwand verbunden war. Endlich wird die von uns beobachtete Tatsache (Tabellen I-VI), dass weniger Farbstoff adsorbiert wird, wenn dieser erst nach Ausbildung des Silberjodids der Lösung zugefügt wird, damit erklärt, dass die in Abwesenheit von Farbstoff gebildeten, thermodynamisch stabilen AgJ-Partikelchen einen kleineren Dispersitätsgrad, also eine kleinere Adsorptionsoberfläche besitzen.

Da die Adsorption von *p*-Äthoxychrysoidin an Silberjodid kaum pH-abhängig (Tabelle IX), das Farbstoffadsorbat dagegen pH-empfindlich ist, folgt, dass die mit Protonenaufnahme bzw. Protonenabgabe verbundene Indikation einen sekundären Vorgang darstellt.

Es tritt nun die Frage auf, an welchen Punkten des Silberjodidgitters die *p*-Äthoxychrysoidin-Moleküle adsorbiert werden. Infolge des einfachen Aufbaus des Silberjodidgitters können entweder die Gitterpunkte des Silber- oder die des Jodidions in Frage kommen. Da das *p*-Äthoxychrysoidin einen basischen Farbstoff darstellt, ist zu erwarten, dass seine Moleküle an den Jodid-Gitterpunkten adsorbiert werden. Die kann dadurch als bewiesen betrachtet werden, dass der Farbstoff in einem Medium, das einen Jodid-Überschuss enthält, in grösserem

Literatur S. 254

Masse als in einem solchen mit Silber-Überschuss adsorbiert wird (Vgl. Tab. I-IV). Wollen wir nun diese Annahme verallgemeinern, so kann gesagt werden, dass die Farbstoffmoleküle an den negativ geladenen Gitterpunkten festgehalten werden. Mit dieser Annahme wird es nun verständlich, warum kein scharfer Endpunkt bei der mit Chloridlösung angefangenen Silbertitration mittels Jodidlösung festzustellen ist. Der Farbstoff wird von den Chlorid-Gitterpunkten festgehalten, welcher Umstand die Dissoziationskonstante des Farbstoffadsorbats, also die Säure-Base-Empfindlichkeit desselben bestimmt. Es wurde doch in früheren Arbeiten gezeigt, dass die Silber-Titration mittels Jodid-Lösung und umgekehrt an einen pH-Sprung im Äquivalenzpunkt gebunden ist.

Diese Erklärung bzw. Auffassung wird noch durch jene Versuche wesentlich verstärkt, nach denen (Tabelle V) die Farbstoffadsorption an Silberjodid in Gegenwart von 50 % Silberüberschuss derart klein wird, dass sie sich nicht mehr auswerten lässt. Dies wird dadurch erklärlich, dass die Jodid-Gitterpunkte durch Silberionen besetzt werden, welcher Umstand auf die Farbstoffadsorption hemmend, wenn nicht vollständig hindernd einwirkt.

Über jene Versuche, welche zur Feststellung von erfolgter Veränderung der Oberfläche von Silberjodid-partikelchen durch Anwendung koagulierender Mittel angestellt worden sind, wird später berichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bildung des Silberjodids bzw. die der Silberjodid-Partikelchen wurde verfolgt, und dabei festgestellt, dass in Gegenwart von *p*-Äthoxychryscidin zuerst stabile elementäre AgJ-Kriställchen — etwa von der Grösse von 10-100-mμ — mit gut reproduzierbarem Adsorptionsvermögen mit grosser Geschwindigkeit entstehen, welche dann von selbst (Altern!), oder durch künstliches Eingreifen derart koagulieren, dass dadurch nur wenige von ihren aktiven Plätzen verloren gehen. Sind keine Farbstoffmoleküle bei der Silberjodidbildung vorhanden, so besitzen die elementären AgJ-Kriställchen einen grösseren Radius und somit eine kleinere spezifische Oberfläche.

Die Adsorption des *p*-Äthoxychrysoidins an Silberjodid ist pH-unabhängig. Die adsorbierte Farbstoffmenge hängt dagegen von den Eigenionen und deren Menge ab.

SUMMARY

On precipitating silver iodide in the presence of *p*-ethoxychrysoidine, silver iodide crystals are quickly obtained. They are stable in the beginning, age spontaneously with time, or coagulate with the help of artificial means in such a manner that only few of their active spots are lost in the process. When no dyestuff molecules are present, the primary AgI crystals have a large radius and a smaller specific surface.

The adsorption of *p*-ethoxychrysoidine on silver iodide is independent of the pH, whereas the quantity of adsorbed dyestuffs is dependent on the concentration of the Ag^+- and I^-- ions.

Literatur S. 254

RÉSUMÉ

En précipitant l'iodure d'argent, en présence de *p*-éthoxychrysoïdine, on obtient des cristaux stables de AgI (10 × 100 mμ) dont la capacité d'adsorption est bien reproductible. En l'absence de matières colorantes, les cristaux ont un plus grand rayon, donc une surface spécifique plus petite.

L'adsorption de la *p*-éthoxychrysoïdine sur AgI est indépendante du pH. La quantité de colorants adsorbée dépend de la concentration en ions Ag^+ et I^-.

LITERATUR

[1] E. SCHULEK UND E. PUNGOR, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 109.
[2] E. SCHULEK UND E. PUNGOR, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 213.

Eingegangen den 24. März 1952

QUELQUES RÉACTIONS CHIMIQUES QUALITATIVES ET QUANTITATIVES DE LA PÉNICILLINE

par

H. WACHSMUTH

Laboratoire de Chimie et de Biochimie, Hôpital Stuyvenberg, Anvers (Belgique)

Quoique la détermination qualitative et surtout quantitative de la pénicilline ait fait l'objet de nombreux mémoires, les méthodes chimiques restent cependant extrêmement rares.

Nous nous sommes efforcés de décrire quelques nouvelles réactions*, dont plusieurs se sont révélées quantitatives. Nous ne donnerons qu'un aperçu schématique de celles-ci en indiquant que sommairement la technique opératoire. Il est à noter que dans certains cas la réaction quantitative évolue différemment suivant l'échantillon et il semble bien que certaines réactions réalisent ainsi, pour certaines pénicillines réputées pures, également un tri qualitatif des échantillons.

RÉACTIONS DE RÉDUCTION

La pénicilline possède un caractère réducteur marqué vis-à-vis de certains réactifs (solutions alcalines). Une solution de nitrate d'argent ammoniacal est déjà réduite à froid alors que le glucose ne réduit cette solution qu'après un temps prolongé. 0.2 à 1 mg de pénicilline réduit à chaud le réactif de „Folin" et la coloration bleue qui se développe après addition d'un réactif phosphotungstomolybdique se prête fort bien à des déterminations colorimétriques**.

Iodomercurate

La pénicilline réduit aisément l'anion iodomercurique à froid et on obtient un précipité noir de mercure. Nous nous sommes servis d'un réactif iodomercurique qui n'est pratiquement pas influencé par l'ammoniaque et les sucres réducteurs***. Les dosages ont été effectués avec 1 à 5 mg de substance dissoute dans 6 ml de liquide auquel on ajoute 2 ml de réactif. On mesure néphélométriquement après 30 minutes.

---

* Toutes les réactions ont été effectuées avec la Pénicilline G.

** Il y aurait peut-être lieu d'en tenir compte lors de la détermination du glucose sanguin, en cas d'injection massive de pénicilline, et de choisir alors un déféquant adéquat.

*** HgI_2 1 g; KI 7.5 g; NaOH 18 g; H_2O ad 100.

RÉACTION COLORIMÉTRIQUE

Nous avons songé à adapter cette réaction à un dosage colorimétrique. En effet si l'on ajoute à ce liquide de l'acide phosphotungstomolybdique, le mercure réduit cet acide et on obtient une coloration bleue proportionnelle à la quantité de mercure réduit qui lui-même est proportionnel à la quantité de pénicilline mise en oeuvre. Dans des conditions déterminées de pH, il y a moyen d'obtenir une réaction à blanc négative. Les mesures colorimétriques ont été faites avec 0.5-5 mg de pénicilline dans 6 ml de liquide, le volume total étant porté à 20 ml. On obtient des mesures très précises grâce à la coloration bleue intense que développe le réactif. Le réactif iodomercurique utilisé est influencé par la créatinine, mais il est à noter que la pénicilline est sans effet sur l'acide picrique alcalin alors que la créatinine réduit aisément ce réactif.

Acide iodique

Nous nous sommes demandés si la pénicilline ne présenterait pas d'effet réducteur vis-à-vis de l'acide iodique. C'est en effet ce qui se passe; il se développe une coloration jaune qui augmente rapidement en intensité. Le maximum est atteint après environ 15 à 30 minutes. Nous avons suivi la cinétique de la réaction à l'aide de l'électrospectrophotomètre de Beckman et observé que différents échantillons de même teneur ne se comportaient pas de façon identique. Il semble bien que certains échantillons „dégradés" ou hydrolysés aient un comportement moins favorable en ce qu'ils donnent lieu à une libération moins grande d'iode, soit qu'il se libère effectivement une plus petite quantité d'iode ou que l'iode libéré serve aussitôt à oxyder certains chaînons déjà modifiés.

C'est pourquoi nous avons étudié le comportement de la pénicilline hydrolysée. A cet effet la pénicilline est traitée par une quantité connue de NaOH *N*, la solution est ensuite acidifiée par HCl *N*, reneutralisée par $KHCO_3$ et additionnée d'acide iodique. On obtient ainsi une libération immédiate d'iode. Nous avons déterminé l'iode libéré spectrophotométriquement et titrimétriquement à l'aide d'arsénite 0.001 *N*, en présence de bicarbonate et d'iodure. Les quantités d'iode libérées diffèrent légèrement suivant les échantillons, la technique opératoire et le temps d'hydrolyse.

En règle générale la réaction directe paraît favorisée par un produit intact plutôt que par un produit fut-il à peine hydrolysé, qui lui exige une petite quantité d'iode. Quant au produit hydrolysé, l'on assiste d'une part à une libération immédiate d'iode au moment de l'addition de l'excès d'acide iodique et d'autre part à une consommation très rapide de l'iode libéré. Les résultats diffèrent pour toute une série d'échantillons dont la teneur (en mg par unité) est la même et dont le dosage iodométrique courant fournit des résultats identiques.

La réaction est sensible: 50 γ de pénicilline dans quelques ml de solution sont traités par l'acide iodique. Après un certain temps on ajoute quelques gouttes de chloroforme, agite et centrifuge. La solution pénicillique fournit une couche chloroformique nettement teintée de mauve.

Ferricyanure ferrique

La pénicilline traitée par NaOH *N* et additionnée ensuite d'une solution chlorhydrique de chlorure ferrique-ferricyanure fournit une coloration bleue.

Réaction phosphotungstique

La pénicilline est traitée par NaOH *N*. Après addition de 1 ml de réactif phosphotungstique (Folin ou similaire), il se développe une coloration bleue. L'intensité de la coloration est favorisée à la fois par la durée d'hydrolyse et le temps qui s'écoule après l'addition du réactif (temps de développement). Si l'on prolonge la durée d'hydrolyse, le maximum d'intensité (après addition du réactif) est plus rapidement atteint. On réalise des conditions convenables en soumettant l'échantillon pendant 15 à 30 minutes à l'action de NaOH *N* et en effectuant la lecture après 20 minutes. Pour les déterminations quantitatives, les solutions doivent être relativement concentrées (0.4 %) et il y a lieu, après addition du réactif, d'alcaliniser encore davantage (2 ml à 10 ml de solution pénicillique à 0.4 %; 2 ml de NaOH *N*, contact 15 minutes, 1 ml de réactif, 2 ml de NaOH *N*). On constate qu'il n'y a pas d'affaiblissement de la coloration en fonction du temps ce qui fait supposer que dans ce cas-ci le réactif n'exerce plus d'action subséquente ou n'oxyde pas certains chaînons.

Réaction phosphotungstomolybdique

Cette réaction est beaucoup plus sensible que la précédente. La solution pénicillique (0.5-2 mg de pénicilline dans 5 ml de liquide) est traitée par 2 ml de NaOH *N*. Après addition du réactif phosphotungstomolybdique (0.5-0.7 ml), on procède immédiatement à la lecture colorimétrique. On constate que l'intensité de la coloration est favorisée par la durée de contact entre la pénicilline et la soude mais qu'elle diminue très rapidement après l'addition du réactif phosphotungstomolybdique. Il est avantageux d'accorder une durée de contact d'une heure environ, quoique le dosage puisse se faire après un laps de temps beaucoup plus court.

RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION

L'iode ioduré précipite la pénicilline en solution suffisamment concentrée. La réaction est plus sensible en solution alcaline. La plupart des réactifs de précipitation de bases azotées ont cependant peu d'action sur la pénicilline.

Sulfate acide de mercure

Chauffé à l'ébullition, on obtient un abondant précipité cristallin avec le réactif de DENIGÈS.

Cuivre-pyridine

On traite la pénicilline successivement par quelques gouttes de solution diluée de sulfate de cuivre et ensuite par de la pyridine diluée. On constate que la couleur

bleue vire brusquement au jaune, puis au brun et il se forme ensuite un abondant précipité jaune-brun. Il est possible qu'on ait à faire à un complexe Cu-pénicilline-pyridine. Si l'on effectue la même réaction avec une solution cupro-ammoniacale, on assiste après très longtemps à un léger changement de couleur de la solution.

RÉACTIONS COLORÉES

La réaction sulforésorcinique

On ajoute au résidu sec de pénicilline, 2 ml d'acide sulfurique et 0.1 ml de solution résorcinique (solution concentrée de résorcine et quelques cristaux de bromure de potassium). En chauffant, on obtient progressivement une coloration verte qui s'intensifie avec l'élévation de température et la durée de chauffe. (Toujours effectuer un essai à blanc: on obtient une teinte d'un mauve délavé, la solution est opalescente.)

Réaction iodée

On ajoute 1-2 ml de solution iodo-iodurée à la solution de pénicilline et on chasse l'iode par ébullition. Il se développe une coloration rose-rouge. Si la solution est acide, la neutraliser préalablement par l'ammoniaque et répéter, s'il y a lieu, le traitement iodo-ioduré. Certains acides aminés, tels le tryptophane donnent une coloration brunâtre. La coloration rose de la pénicilline ne passe pratiquement pas dans les solvants organiques alors que le colorant fourni par le tryptophane est facilement extractible par une série de solvants tels que l'alcool amylique, *iso*butylique, etc.. La solution rose présente une vive fluorescence sous l'action des rayons U-V d'ailleurs peu sensible aux variations de pH. Le tryptophane ne présente de fluorescence qu'après alcalinisation par l'ammoniaque, elle disparaît en milieu acide et réapparaît en milieu alcalin. Le colorant rose montre spectroscopiquement une faible bande d'absorption, large, et diffuse (470-530 μm). L'eau de brome précipite la pénicilline mais ne fournit pas de réaction colorée.

m-Dinitrobenzène

Le *m*-dinitrobenzène fournit en milieu alcalin une coloration brune assez peu caractéristique. La réaction est peu sensible.

Acide β-naphtoquinonesulfonique

Le réactif développe en milieu alcalin une coloration jaune brun. Cette coloration s'obtient également avec les acides aminés. Cependant avec la pénicilline la coloration se développe progressivement (hydrolyse), alors qu'elle apparaît immédiatement si l'on a eu soin de traiter la pénicilline préalablement par un peu de NaOH *N*.

p-Diméthylaminobenzaldéhyde

On chauffe au bain-marie une solution de pénicilline avec une solution chlorhydrique (2 *N*) de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde à 1 %. On obtient après quelque temps une coloration rose, qui vire au rouge foncé par addition d'un peu de pyridine. Spectroscopiquement on constate une bande d'absorption (470-520 μm). La réaction se prête fort bien à des déterminations colorimétriques quantitatives. On peut substituer à la pyridine des solutions alcooliques de codéine ou de diéthylamide de l'acide pyridine β-carbonique (coramine) mais les colorations sont beaucoup moins intenses. La réaction peut être effectuée en milieu sulfurique concentré, la coloration persiste après dilution; il y a cependant avantage à se servir d'une solution assez diluée d'acide (réaction chlorhydrique) car d'autres substances pourraient provoquer en milieu sulfurique concentré des réactions semblables.

Cinnamaldéhyde

On ajoute à la solution chlorhydrique de pénicilline (2 *N*) quelques gouttes de solution alcoolique de cinnamaldéhyde. Chauffée à l'ébullition la solution pénicillique fournit une coloration jaune encore très nette avec 0.2 mg par ml.

Naphtorésorcine

On ajoute à la solution chlorhydrique (2 *N*) de pénicilline quelques gouttes de solution alcoolique de naphtorésorcine. On obtient à l'ébullition, après un temps suffisamment prolongé, une coloration rose. On observe après quelque temps, surtout en solution diluée, une fluorescence verte. Sous l'action des rayons U-V, la solution de pénicilline présente une fluorescence bleue. La coloration rose se résout peu à peu en un précipité rosé.

RÉSUMÉ

L'auteur s'est donné pour tâche de décrire quelques nouvelles réactions chimiques de la pénicilline. Trois catégories de réactions ont été envisagées: des réactions de réduction, de précipitation et de coloration. Certaines d'entre elles permettent non seulement des déterminations quantitatives, mais présentent en outre l'avantage de sélectionner qualitativement les différents échantillons. Les réactions de réduction font appel à des réactifs cupriques, mercuriques, iodiques, molybdiques, tungstomolybdiques ou à un réactif ferricyanure-chlorure ferrique; les réactions de précipitation utilisées ont été effectuées avec de l'iode ioduré, du sulfate acide de mercure, et un réactif cuivre-pyridine; les réactions colorées décrites sont celles aux réactifs sulforésorcinique, à la solution iodée, au *m*-dinitrobenzène, à l'acide β-naphtoquinonesulfonique, à la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, à la cinnamaldéhyde et à la naphtorésorcine.

SUMMARY

Several new chemical reactions of penicillin are described. Three categories of reactions have been considered: reduction, precipitation, and coloration reactions.

Certain of them permit not only quantitative determinations but also qualitative selections of the different samples. The reduction reactions are carried out with cupric, mercuric, iodic, molybdic, tungstomolybdic reagents or with a ferric ferricyanide-chloride reagent; the precipitation reactions used have been effected with iodine iodide, mercuric bisulphate, and a copper-pyridine reagent; the colour reactions described are those obtained using sulphoresorcin, iodine solution, *m*-dinitrobenzene, *β*-naphthoquinonesulphonic acid, *p*-dimethylaminobenzaldehyde, cinnamaldehyde, and naphthoresorcin reagents.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser hat sich die Beschreibung einiger neuer Reaktionen der Penizillin-Chemie zum Ziele gesetzt. Drei Reaktionsgruppen, nämlich Reduktions-, Fällungs- und Farbreaktionen werden berücksichtigt. Einige dieser Reaktionen gestatten nicht nur die Ausführung quantitativer Bestimmungen, sondern auch ein qualitatives Sortieren verschiedener Proben. Für die Reduktionsreaktionen wurden Reagentien verwendet, welche Cupri-, Mercuri-, Jodsäure, Molybdänsäure oder Wolframmolybdänsäureverbindungen, oder Ferricyanid-Ferrichlorid enthalten. Als Fällungsreagentien dienten Jod-Jodid, saures Quecksilbersulfat oder ein Kupfer-Pyridinreagens; für die Farbreaktionen wurden verwendet: Sulforesorcin, Jodlösung, *m*-Dinitrobenzol, *β*-Naphthochinonsulfonsäure, *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Zimtaldehyd und Naphthoresorcin.

Reçu le 1 avril 1952

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC IONS

by

G. VENTURELLO AND A. M. GHE

Institute of Chemistry "G. Ciamician", University, Bologna (Italy)

INTRODUCTION

The inorganic chromatography on filter-paper, which was first used by LEDERER[1] for the separation of the Sb^{+3} from other metallic ions of the second and third analytical groups, has developed rapidly, especially in the qualitative field. For accounts of the development, we address the reader to the summaries on the subject made by STRAIN[2, 3] and by CLEGG[4].

Lately this has been applied to the quantitative field, in which it can offer a quick and accurate means of research even for the minimum concentrations of the ions we are considering.

Nevertheless, until now, these researches have been very few; some of them were directed to quantitative determinations on the eluted fraction by the usual methods of gravimetric[5] or spectrophotometric analysis[6, 7], some were made on the direct evaluation of the intensity of the coloured spot, through reflection spectrophotometry[8-10].

In order to improve the quantitative analysis we made systematical researches about the preparation of standard chromatograms at different concentrations of every ion through which we can determine the concentration of the ions present in solutions of unknown titre. When the unit standard chromatograms had been settled we made some binary quantitative separations of ions (with already known standard tests) which were present in different ratios, but always close to each other, in order to watch their mutual influence on the behaviour of the band. We then effected the binary separations of ions, one of which was present in a far greater quantity than the other, in order to see if the qualitative and quantitative determination of traces of an element, when together with a great quantity of another, is possible. This problem is very interesting as it may have important applications such as, for example, the determination of traces of metals in alloys and in steels.

References p. 267

EXPERIMENTAL

As to the technique, except for some small modifications, we adopted the one already used by RUTTER[11], for the separation of organic substances, executing radial chromatograms on filter paper discs (Whatmann, No. 1), of 12.5 cm diameter.

The development proceeded until the solvent front was at 1 cm from the external edge; then, after being dried in the air, the ions to be studied were placed in evidence by means of suitable reagents.

All the experiments were effected as far as possible under analogous conditions: the same temperature (22° C), the same solvent mixture, the same length and width of the "tail", an equal distance of the solvent front from the external edge, the "tail" exactly in the centre of the disc, an equal quantity of reagent for the different concentrations of every ion, and so on.

The solvent mixture used for all the experiments was the following: *n*-butyl alcohol (Merck; fraction 117.1° C) and 2 *N* hydrochloric acid solution (Merck), 50 : 50 per cent. in volume.

For the unit standard tests we considered the following ions: Cu^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}; of which we prepared exactly titrated solutions, starting from the sulphates (for Cu^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}) and from the nitrate (for Pb^{+2}). More exactly, for each of the examined ions, we prepared solutions, each of them containing respectively: 1, 0.1, 0.01, 0.001 mg per 0.035 ml, and, when dealing with the ions Cu^{+2} and Fe^{+2}, we also prepared solutions with an intermediate concentration corresponding to 0.5, 0.05, 0.005 mg per 0.035 ml of solution. We made several chromatograms for each concentration of every ion (the volume used for each experiment was 0.035 ml poured on the centre of the filter paper disc by means of a microburette). After alkalizing the chromatograms in ammonia vapours, we used as sensitizing reagents: dimethylglyoxime (1.2 % in C_2H_5OH) for Ni^{+2}; dithizone (0.08 % in $CHCl_3$) for Zn^{+2} and Pb^{+2}; cupron (1.2 % in C_2H_5OH) for Cu^{+2}, Fe^{+2} and Fe^{+3}.

The R_F values computed for every ion are to be seen in Table I .

TABLE I

R_F values. (Solvent mixture: *n*-butyl alcohol, 2 *N* hydrochloric acid solution, 50 : 50 % in vol. = Temperature: 22° C)

Metallic ion	R_F factor	Sensitizing reagent	Colour band
Cu^{+2}	0.37	cupron (1.2 % in C_2H_5OH)	green
Fe^{+2}; Fe^{+3}	0.37	,,	yellow-brown
Ni^{+2}	0.34	dimethylglyoxime (1.2 % in C_2H_5OH)	strawberry red
Zn^{+2}	0.87	dithizone (0.08 % in $CHCl_3$)	violet
Pb^{+2}	0.48	,,	pink

References p. 267

TABLE II

Width of bands in mm per 0.035 ml of solutions used at different concentrations

Concentration			Cu^{+2}	Fe^{+3}	Ni^{+2}	Zn^{+2}	Pb^{+2}
γ per 0.035 ml	gram ionic weights per 0.035 ml	gram ionic weights per litre	R_F = 0.37	R_F = 0.37	R_F = 0.34	R_F = 0.87	R_F = 0.48
1000	0.001	28.573	9	11	8	6.2	25
500	0.0005	14.285	8	9.6	—	—	—
100	0.0001	2.8573	6.2	8	6	4	15
50	0.00005	1.4285	4.5	7.2	4.8	3.3	—
10	0.00001	0.2857	3	5.1	4	2	6
5	0.000005	0.1428	—	4	3	1.5	—
1	0.000001	0.0285	2	—	—	1	2

TABLE III

Area of bands in sq. cm per 0.035 ml of solutions used at different concentrations

Concentration			Cu^{+2}	Fe^{+3}	Ni^{+2}	Zn^{+2}	Pb^{+2}
γ per 0.035 ml	gram ionic weights per 0.035 ml	gram ionic weights per litre	R_F = 0.37	R_F = 0.37	R_F = 0.34	R_F = 0.87	R_F = 0.48
1000	0.001	28.573	11	11.5	12	13.4	23.
500	0.0005	14.285	9.2	10	—	—	—
100	0.0001	2.8573	7.2	7.7	8.2	8.5	18.6
50	0.00005	1.4285	5.5	7.3	7.5	7.4	—
10	0.00001	0.2857	3.4	5.2	5.4	4	12.3
5	0.000005	0.1428	—	3.5	4	2.8	—
1	0.000001	0.0285	3	—	—	—	—

The experimental results corresponding to the width and the area of the respective bands at different concentrations appear in Tables II and III.

The R_F values ($R_F = \frac{\text{movement of metallic ion band}}{\text{movement of advancing front of liquid}}$) correspond, for each ion, to the average of the values measured for the chromatograms at different concentrations, after considering the average of four values along two orthogonal diameters for each of them. (For the distance covered by the metallic ion we considered some points lying in the middle of their own band along the orthogonal diameters).

For each concentration, the values of the width of the bands correspond to the average of the values of several chromatograms, for which the width of the bands has been computed by calculating the average of the four values corresponding to two diameters orthogonal to each other. This precaution is due to

References p. 267

the slightly elliptical shape of the bands which have a swelling along the axis parallel to the "tail", in the zone of the disc where there is no "tail".

The values of the areas correspond to the average of the values obtained by several chromatograms, of the same concentration, which were executed on different days but under analogous surrounding conditions.

The measurement of the areas has been effected by means of a planimeter.

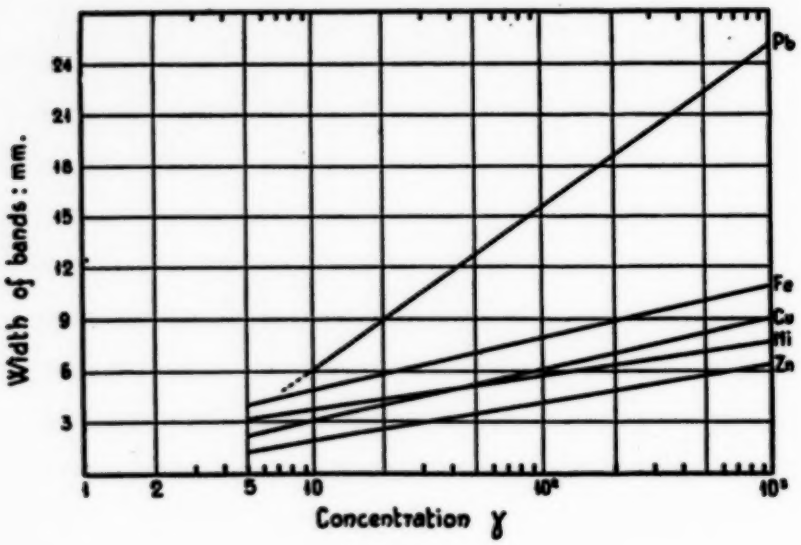


Fig. 1

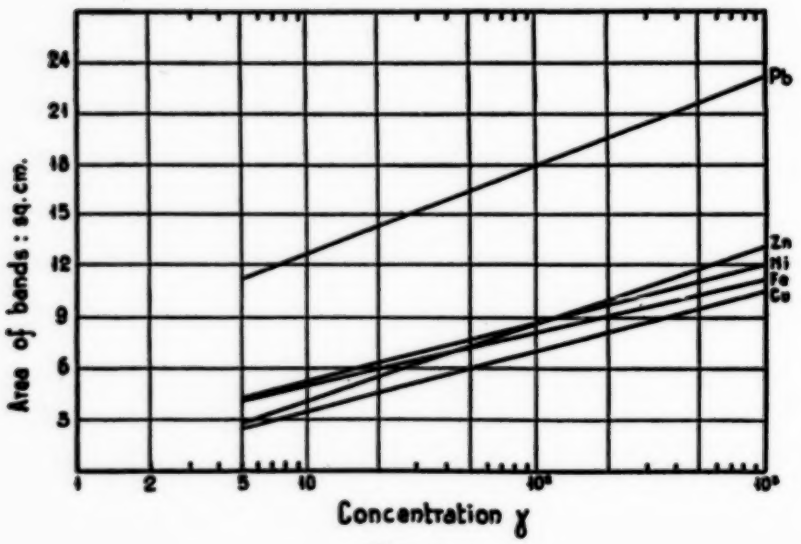


Fig. 2

References p. 267

In Figs. 1 and 2 we have traced the diagrams corresponding to the data of Tables II and III, taking as abscissa the logarithm of the concentration expressed in γ for 0.035 ml and as ordinate the width of the bands in mm and the area in sq. cm.

As we can at once notice, the linear relationship between the logarithm of the concentration and the area of the spot verified by FISHER[12] and by BRIMLEY[13] in the case of amino acids is valid also for the inorganic field. In our case this relationship also exists approximatively between the logarithm of the concentration and the width of the band. In the graphs the values of the order of γ are not shown, since the above-mentioned linear relation is not valid at such an order of magnitude: in fact, the width of the band is constant even though the colour intensity is regularly diminishing. This systematic and gradual colour variation, in function of the concentration, (see Fig. 3) is also noticed, and much more clearly, in the concentrations above 10 γ.

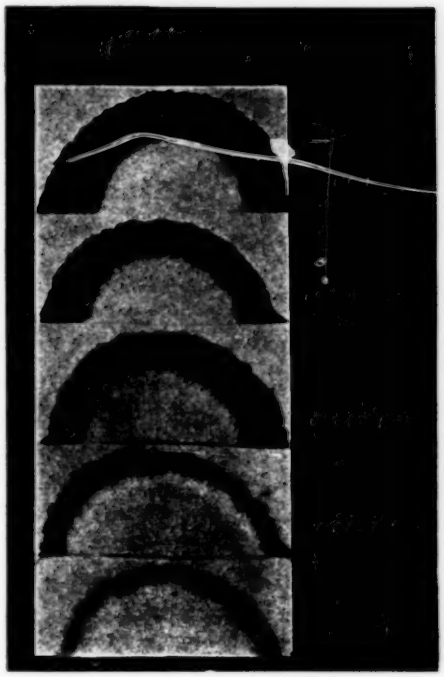


Fig. 3

Even without using spectrophotometrical measures it is possible to determine the quantitative order of magnitude of the elements in the studied chromatogram, by simply comparing it photoscopically with the standard series (see CONSDEN, GORDON, MARTIN[14] and POLSON[15] in the organic field).

When the standard curves of each ion had been stated, we made the binary chromatographic separations of some of them: Ni — Cu, and Zn — Cu, in quantitative ratios which were similar enough.

The experimental results obtained are summarized in Table IV.

As we can notice at once, in a) and b) where the two ions are in similar ratios, both the theoretical and experimental data are in complete accordance, even though R_F factors of Cu and Ni are near them.

On the contrary, in c) when Cu is in a large quantity, the Ni band is partially covered. This does not occur in the analogous cases d) and f) of the Cu — Zn separations owing to the considerable difference of the R_F value of these ions.

We then effected binary separations of ions, one of which was in much greater quantity than the other (see also OSBORN[16]), in order to see if it were possible to determine an element which was only present in traces. In these conditions, we recognized the Zn^{+2} ion which was in traces in very concentrated solutions of Al^{+3} salt.

References p. 267

TABLE IV

	Ni — Cu separations					Zn — Cu separations				
	Elements	R_F factor	γ	width of band (in mm)		Elements	R_F factor	γ	width of band (in mm)	
				standard	experim.				standard	experim.
a	Ni	0.34	1000	8	8	d	Zn	0.87	1000	6.2	6
	Cu	0.37	100	6.2	6		Cu	0.37	10	3	3
b	Ni	0.34	100	6	6	e	Zn	0.87	100	4	3.5
	Cu	0.37	100	6.2	6		Cu	0.37	1000	9	9
c	Ni	0.34	10	4	3	f	Zn	0.87	10	2	2
	Cu	0.37	1000	9	9		Cu	0.37	1000	9	9

For this purpose, starting from the corresponding nitrates, we prepared exactly titrated solutions, having respectively: 1.0 %, 0.1 %, 0.001 % of Zn^{+2} and the rest of aluminium salt. The chromatograms were executed in the way already described, using 0.035 ml of solution every time. The Zn^{+2} was put in evidence with dithizone (0.08 % in $CHCl_3$) which does not react with Al^{+3}, but is sensitive to γ for Zn^{+2} ion. We obtained well-defined violet zones gradually diminishing as the concentration diminished too; they were, however, still quite visible with 0.001 % of zinc.

CONCLUSIONS

The examination of the experimental results points out the following considerations:

1. By means of the standard chromatograms we can start from the unknown titre solutions, go up to the concentration of one or more ions and determine their quantitative order of magnitude by simply comparing them with the specimen series.

2. By chromatography on filter paper, it is possible to execute quantitative analyses up to the order of 10 γ and also in some cases of γ.

3. The linear relation between the logarithm of concentration and the area of the spot, which was verified by FISHER and by BRIMLEY for the amino acids, is confirmed in the inorganic field.

References p. 267

4. This linear relation, through the radial technique, appears to be valid also between the logarithm of concentration and the width of the band.

5. This method has allowed the determination of traces of one element when together with much greater quantities of another. This problem is very interesting as it may be applied to several cases as, for example, the analysis of light alloys, steels, etc. We are, at the moment, preparing another study in this field.

SUMMARY

The chromatography on filter paper has been used for the qualitative and quantitative determination of one or more inorganic ions, contemporaneously present, by means of standard diagrams, which are obtained starting from titrated solutions. The technique used for the execution of the chromatograms is that of RUTTER.

RÉSUMÉ

La chromatographie sur papier filtre a été appliquée à l'analyse qualitative et quantitative d'un ou plusieurs ions inorganiques. On utilise des diagrammes obtenus avec des solutions titrées. Les auteurs emploient la technique de RUTTER pour l'exécution des chromatogrammes.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Papierchromatographie wurde zur qualitativen und quantitativen Analyse eines oder mehrerer anorganischer Ionen verwendet. Hierzu wurden mit Hilfe titrierter Lösungen hergestellte Standarddiagramme benutzt. Zur Herstellung der Chromatogramme wurde das RUTTER'sche Verfahren angewendet.

REFERENCES

1 M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 261.
2 H. STRAIN, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 46.
3 H. STRAIN, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 25; 24 (1952) 50.
4 D. L. CLEGG, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 48.
5 J. R. ANDERSON AND M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 513-16.
6 A. LACOURT, G. SOMMEREYNS, E. DEGEYNDT, J. BARUH AND J. GILLARD, *Metallurgia*, 40 (1949) 181.
7 A. LACOURT, G. SOMMEREYNS AND E. DEGEYNDT, *Mikrochemie ver. Mikrochimi. Acta*, 36 (1951) 312.
8 H. B. BULL, J. W. HAHN AND V. H. BAPTIST, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 550.
9 L. S. FOSDICK AND R. R. BLACKWELL, *Science*, 109 (1949) 314.
10 R. MÜLLER AND D. CLEGG, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 396.
11 L. RUTTER, *Nature*, 161 (1948) 435.
12 R. FISHER, D. S. PARSON AND S. M. MORRISON, *Nature*, 161 (1948), 764.
13 R. C. BRIMLEY, *Nature*, 163 (1949) 215.
14 R. CONSDEN, A. H. GORDON, A. J. P. MARTIN AND R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.*, 41 (1947) 596.
15 A. POLSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 2 (1948) 575.
16 G. A. OSBORN AND A. JEWSBURY, *Nature*, 164 (1949) 443.

Received April 22nd, 1952

PAPER CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF ALUMINIUM ALLOYS

by

G. VENTURELLO AND A. M. GHE

Institute of Chemistry "G. Ciamician", University, Bologna (Italy)

INTRODUCTION

In a previous study[1] we stated that through the chromatographic analysis on filter paper it is possible to separate one element present in traces from another which is in large quantities. We have thought of using the standard chromatogram method for the qualitative and quantitative analysis of light aluminium alloys having low percentages of other elements such as Cu, Fe, Zn, Pb, Ni, Ti, Mn, etc.

Except for the studies by BURSTALL and collaborators[2, 3] on the colorimetric or gravimetric determination (in the fraction eluted from activated cellulose column) of Ni, Co, Cu present in traces in steels or in minerals, by BISHOP[4] on the determination of Zn traces in the Sn—Pb solders, and by DAVIES[5] on the determination of Cd traces in copper alloys, no chromatographical applications to the analysis of alloys have been described in literature, until now.

EXPERIMENTAL

In order to execute the analysis of the alloys we worked as follows: we carefully weighed 0.5 g of the sample, we then dissolved them, little by little, with 7-8 ml of a cold hydrochloric acid solution (Merck, 50 : 50) in a small graduated flask of 10 ml, cooled under running water. We then brought it to volume (always with the acid solution), slightly heating in a water-bath when the attack was nearly ended, in order to facilitate the complete dissolution.

The chromatographic analysis of alloys (according to their composition) was made by executing each time a chromatogram on filter paper disc (Whatmann, No. 1) of 12.5 cm diameter: 0.05 and 0.035 ml of solution were carefuly measured by means of a microburette, after which a chromatogram was then made.

Development-time: 6 hours approximately; temperature: 20-22° C.

The solvent mixture was the following: *n*-butyl alcohol (Merck: fraction 117.1° C) and 2 *N* hydrochloric acid solution (Merck), 50 : 50 per cent. in volume.

After alkalizing the chromatogram in ammonia vapours, we used the sensitizing reagent of the standard test (1); *i.e.*: dimethylglyoxime (1.2 % in C_2H_5OH)

References p. 273

for Ni and Fe, cupron (1.2 % in C_2H_5OH) for Cu and Fe, dithizone (0.08 % in $CHCl_3$) for Zn, Pb, Mn.

None of the sensitizing reagents reacts in a normal light with aluminium, which is the fundamental element of the alloy. In order to control the applicability of the method, we first executed the qualitative and quantitative analysis of 5 alloys, of well-known composition, as specimens (see spectroscopic analysis: Table 1).

The sensitization of the various chromatograms has been made by developing each quarter of the disc, contained by two orthogonal diameters, with different reagents according to the elements we wanted to make evident (see Fig. 1). We could thus reveal the different elements of the alloy on one chromatogram*.

TABLE I

COMPOSITION OF LIGHT ALUMINIUM ALLOYS

Sample	Cu %	Fe %	Si %	Mg %	Mn %	Zn %	Pb %	Ni %	Al %
1	1.82	0.84	0.91	0.78	0.31	0.37	0.08	—	rest to 100
2	0.35	0.28	0.22	2.98	0.27	6.28	—	—	,,
3	3.84	1.68	0.81	0.60	traces	—	—	0.70	,,
4	0.19	0.48	1.49	0.83	0.57	—	—	—	,,
5	traces	0.20	0.20	5.10	0.46	—	—	—	,,

Having proved the possibility of placing in evidence the different elements of the alloy even if they are present only in traces in respect to the prevalent quantities of the fundamental element (aluminium), we passed to the quantitative analysis by means of the standard chromatogram method.

The experimental data obtained for the specimen — alloys 1), 2), 3), 4), 5) are respectively seen in Tables II, III, IV, V and VI, where in the first column there are the elements present in the aluminium alloys; in the second one, the relative percentage according to the spectroscopic analysis of Table I; in the third one, the γ computed for the volume of the chromatographed solution; in the fourth column the width of the bands (in mm). In the fifth and sixth columns there are respectively the order of magnitude in γ, which is obtained by comparing with the experimental standard curve[1], and the relative percentage. In the seventh column there is the difference between the computed γ and the ones experimentally obtained.

* We have also examined the possibility of revealing the presence of magnesium ($R_F = 0.32$), by using the quinalizarine as reagent.

Its determination is, however, disturbed by the presence of iron ($R_F = 0.37$). The two bands are upon each other: the reagent adsorbed on the Fe band presents practically the same colour as observed for Mg.

The revelation of magnesium, only in presence of Al ($R_F = 0.29$), is possible. In this case, by developing by quinalizarine, the band of magnesium presents a blue-violet colour, that of aluminium is red-violet (see Fig. 1).

References p. 273

We then proceeded to the chromatographic qualitative and quantitative analysis of other light aluminium alloys with unknown composition. By means of the width of the bands and the colour intensity, and by comparing with the standard tests, we succeeded in determining the order of magnitude (in γ) of the different elements, for 0.035 ml of a chromatographed solution. The obtained results may be seen in Tables VII, VIII, IX, X and XI.

The spectroscopic analysis of the same alloys, from which we could calculate the theoretical γ of the several elements for 0.035 ml of solutions, was then made as a control. The values obtained are to be seen in the same tables. In this case too, the difference between the computed values and the experimental ones is such as to allow us to consider the method applicable (at least approximately) to the determination of the order of magnitude in which the several elements appear in their alloys.

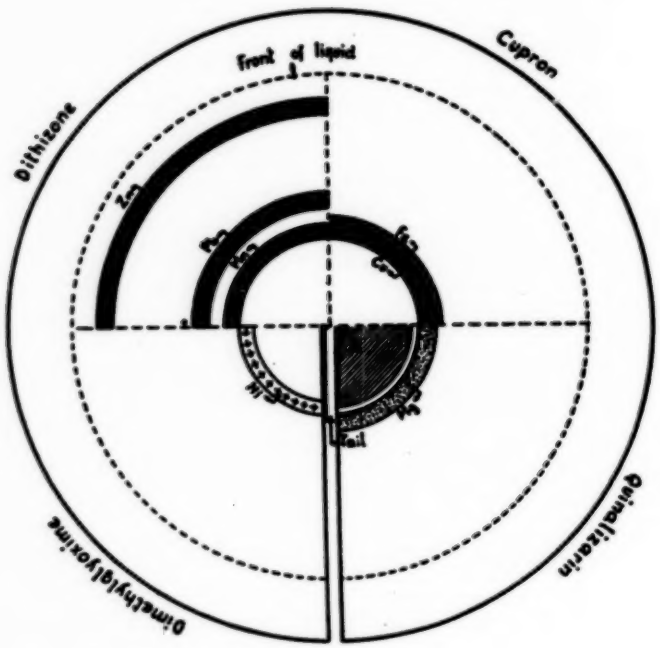


Fig. 1

CONCLUSIONS

The analysis method we have described permits a simple and quick revelation of the elements of an alloy.

It is possible to find approximately their concentration, in order to determine the "type" of alloy to which the sample belongs.

References p. 273

TABLE II

Alloy 1)

Element	% (spectrosc. analysis)	γ computed for 0.05 ml of solution	band width (mm)	order of magnitude (in γ) obtained for 0.05 ml	% obtained	Difference between experimental γ and the computed γ
Cu	1.82	45.5	5.0	50	2.00	+4.5
Fe	0.84	21.0	6.0	20	0.80	—1.0
Zn	0.37	9.2	1.8	8	0.35	—1.2
Mn	0.31	7.7	5.0	10	0.40	+2.3
Pb	0.08	2.0	—	—	—	—

TABLE III

Alloy 2)

Cu	0.35	8.7	3.0	10	0.40	+1.3
Fe	0.28	7.0	4.5	8	0.32	+1.0
Zn	6.28	157.0	4.4	150	6.00	—7.0
Mn	0.27	6.7	4.5	7	0.28	+0.3

TABLE IV

Alloy 3)

Cu	3.84	96	6.0	100	4.0	+4
Fe	1.68	42	6.8	40	1.6	—2
Ni	0.70	17	4.2	15	0.6	—2
Mn	traces	—	—	—	—	—

TABLE V

Alloy 4)

Cu	0.19	4.7	2.5	7	0.28	+2
Fe	0.48	12.0	4.0	10	0.40	—2
Mn	0.57	14.0	5.0	10	0.40	—4
Zn	traces	—	—	—	—	—

TABLE VI

Alloy 5)

Cu	traces	—	—	—	—	—
Fe	0.20	5.0	4	5	0.20	—
Mn	0.46	11.6	5	10	0.40	—1.6

References p. 273

TABLE VII

Alloy 6)

Element	band width (mm)	order of magnitude (in γ) obtained for 0.035 ml	% obtained	% by spectrosc. analysis	γ computed for 0.035 ml of solution	Difference between the experimental γ and the computed γ
Cu	5	60	3.43	3.50	61.0	—1.0
Fe	5	10	0.57	0.62	11.0	—1.0
Zn	2	10	0.57	0.59	11.0	—1.0
Pb	7	15	0.85	0.77	13.4	+1.6
Mn[1]	—	—	—	0.67	12.0	—

[1] The band of Mn is not measurable being covered by the Cu band.

TABLE VIII

Alloy 7)

Cu	5.0	60	3.42	3.28	57.4	+2.6
Fe	6.2	30	1.70	1.65	28.8	+1.2
Ni	4.0	10	0.57	0.49	8.5	+1.5
Ti[1]	—	—	—	0.16	2.8	—

[1] The band of Ti is not measurable.

TABLE IX

Alloy 8)

Cu	5.2	75	4.28	4.02	70.0	+5.0
Fe	5.0	10	0.57	0.51	8.9	+1.1
Zn	2.0	10	0.57	0.42	7.3	+2.7
Pb	5.5	8	0.45	0.31	5.0	+3.0
Mn[1]	—	—	—	0.65	11.0	—

[1] The band of Mn is not measurable being covered by the Cu band.

TABLE X

Alloy 9)

Cu	5.2	55	3.10	2.90	50	+5
Fe	5.0	10	0.57	0.81	14	—4
Mn[1]	—	—	—	0.69	12	—
Zn	—	traces	—	traces	—	—

[1] The band of Mn is not measurable being covered by the Cu band.

TABLE XI

Alloy 10)

Cu	—	traces	—	traces	—	—
Fe	4	5	0.28	0.33	5.7	—0.7
Mn	6	25	1.42	1.5	26.0	—1.0
Zn	—	traces	—	traces	—	—

References p. 273

SUMMARY

By using the method described in a previous paper, we have applied the chromatographic analysis to the qualitative and quantitative determination of the elements in aluminium alloys.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont appliqué la méthode décrite dans leur précédent article à l'analyse chromatographique qualitative et quantitative des alliages d'aluminium.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der oben beschriebenen chromatographischen Methode wurden die Metalle der Aluminiumlegierungen qualitativ und quantitativ bestimmt.

REFERENCES

1 G. VENTURELLO AND A. M. GHE, *Anal. chim. Acta*, 7 (1952) 261.
2 F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTEAD AND R. A. WELLS, *Nature*, 163 (1949) 64.
3 F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES AND R. A. WELLS, *Faraday Soc. Discussion*, No. 7 (1949) 179.
4 J. R. BISHOP AND H. LIEBMANN, *Nature*, 167 (1951) 524.
5 R. L. DAVIES, *Nature*, 168 (1951) 834.

Received April 22nd, 1952

NOTIZ ZUR MIKRO-ELEMENTARANALYSE MIT DEM LEEREN VERBRENNUNGSROHR

von

G. DE VRIES UND E. VAN DALEN

Chemisches Laboratorium der Freien Universität, Amsterdam (Niederlande)

Die Methode der Mikro-Bestimmung von C, H und eventuell S und Halogen in organischen Substanzen mittels Verbrennung im leeren Rohr in einem schnellen Sauerstoffstrome wurde von BELCHER UND SPOONER[1] angegeben und von COLSON[2] UND INGRAM[3, 4] geprüft. Diese einfache Arbeitsweise ermöglicht eine sehr schnelle und einfache Ausführung der Bestimmungen.

Sie hat aber einen wichtigen Nachteil: es ist manchmal schwierig, die Vergasung der Analysensubstanz so regelmässig zu leiten, dass diese nicht schon im Platinschiffchen entflammt, wodurch leicht eine unvollständige Verbrennung verursacht wird; dasselbe ist der Fall bei den ab und zu im Ofen auftretenden Explosionen. Wenn im kühleren Rohrteil zwischen Schiffchen und Ofen ein Destillat kondensiert, treten die genannten Unregelmässigkeiten besonders leicht auf.

Es war naheliegend, die Regelmässigkeit der Verbrennung zu verbessern durch Erhitzung des eben angegebenen Rohrteiles und durch Zündung der Dämpfe während der Vergasung.

Ersteres lässt sich leicht mittels einer Heizwickelung durchführen. Ein Zwischenraum von einigen mm zwischen den Windungen des Chromnickelbandes erlaubt die Beobachtung des ganzen Vergasungsprozesses.

Die Entflammung der Substanzmasse lässt sich verhindern durchdem der Stoff nicht in einem Schiffchen, sondern in einer kleinen, dünnwandigen Ampulle aus Quarzglas eingeführt wird. Am Munde dieses Röhrchens werden die während der Erhitzung austretenden Dämpfe mittels eines Tesla-Funkens (Vakuumtester) angezündet. Es genügt schon ein abwechselndes Eindrücken des Schalters.

Mittels einer beim Verbrennungsrohr aufgestellten Lupe (f ungefähr 8 cm) lässt sich der Prozess leicht verfolgen. Die Grösse der jedesmal auftretenden Flamme ist ein sicherer Maßstab für die Einstellung einer richtigen Erhitzungsgeschwindigkeit; dieses Flämmchen soll nur an der Öffnung der Ampulle auftreten und keinesfalls den ganzen Querschnitt der Verbrennungsröhre ausfüllen. Der Heizstrom wird nach Bedarf mittels eines Transformators geregelt.

Literatur S. 276

Die Beobachtung und die Stromregelung sind nur während der Periode der intensivsten Vergasung notwendig; diese dauert 3 bis 5 Minuten. Die ganze Verbrennung erfordert gewöhnlich 10 Minuten, bei manchen Stoffen ist aber eine Nacherhitzung von einigen Minuten zum Verbrennen eines Kohlenstoffrestes notwendig.

Bei der Analyse von Flüssigkeiten liegt die zu einer feinen Spitze ausgezogene Quarzkapillare mit der offenen Spitze gegen den Boden der Ampulle.

Die Hantierung des ziemlich langen Ampullenträgers wird durch eine Schiene (*S*, siehe Fig. 1) aus Messing erleichtert. Beim Einbringen und Herausnehmen der Ampulle gleitet die Klemme *K* diese Schiene entlang. Der Träger ist mittels Pizein in der Klemme befestigt; wenn nach dem Aufdrücken des Schliffes *Sch* das Pizein einmal kurz erwärmt wird, sitzt der Träger für immer richtig zentriert in der Klemme.

Mit Hilfe der beschriebenen und in der Abbildung wiedergegebenen Vorrichtung ist die Durchführung der Verbrennung sehr bequem und ihre Sicherheit eine ausgezeichnete; in einigen Hunderten von Analysen haben wir nur ausnahmsweise unvollständiger Verbrennung und niemals Explosionen begegnet.

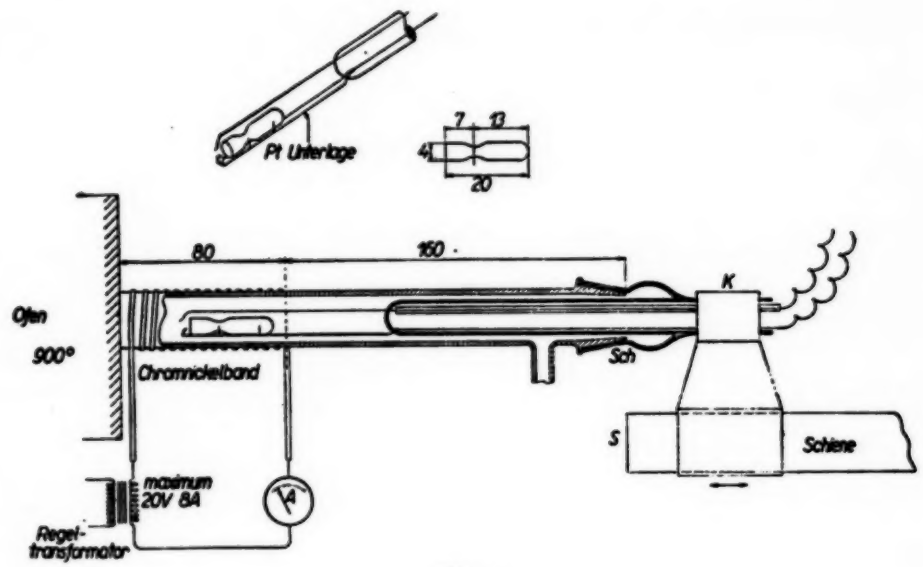


Fig. 1

ZUSAMMENFASSUNG

Unvollständige Verbrennung und Explosionen bei der Mikrobestimmung von C und H mittels Verbrennung in leeren Rohr lassen sich leicht aufheben durch eine Heizwickelung um einen Teil des Rohres und elektrische Zündung der Dämpfe während der Vergasung.

Literatur S. 276

SUMMARY

In the micro estimation of C and H by the empty tube method the drawbacks of incomplete combustion and of explosions can easily be eliminated by electrically heating part of the tube and by spark ignition of the vapours during gasification.

RÉSUMÉ

En dosant C et H selon la méthode du tube vide on peut aisément éliminer les inconvénients d'une combustion incomplète et des explosions, par chauffage électrique d'une partie du tube et par allumage des vapeurs pendant la vaporisation de l'échantillon.

LITERATUR

[1] R. BELCHER UND C. E. SPOONER, *J. Chem. Soc.*, (1943) 313.
R. BELCHER UND G. INGRAM, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 118.
[2] A. F. COLSON, *Analyst*, 73 (1948) 541.
[3] G. INGRAM, *Analyst*, 73 (1948) 548.
[4] G. INGRAM, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, 36/37 (1951) 690.

Eingegangen den 31. März 1952

THE CONNECTION BETWEEN THE SPECIFIC REFRACTION, THE DISPERSION AND THE STRUCTURE OF SATURATED HYDROCARBON MIXTURES

by

H. I. WATERMAN AND H. BOOY

Laboratory of Chemical Engineering, Technical University, Delft (Netherlands)

In the determining of the constitution of complicated hydrocarbon mixtures nowadays, use is made of analytical methods based on the connection existing between the physical constants and the chemical structure.

With this graphical-statistical analysis the percentages of different groups present in the mixture are found. In order to determine the average number of rings per molecule in a mixture of saturated hydrocarbons we can make use of the specific refraction-molecular weight diagram[1] or of the dispersion/molecular weight diagram[2].

The last development of such methods was dealt with at the March 1950 Meeting of the American Chemical Society at Houston, Texas[3], and is described in detail in *"Aspects of the Constitution of Mineral Oils"*[4].

As will be demonstrated below, this ring analysis can also be made from the specific refraction and dispersion, whereby the molecular weight need not then be determined.

The specific refraction/molecular weight diagram

This diagram will be briefly discussed here. For particulars reference is made to the original publications on the subject[1]. If the elementary analysis and the molecular weight of a saturated hydrocarbon mixture are known, the average number of rings per molecule can then be calculated in a simple manner. For a mixture with p% hydrogen and a molecular weight M, the average formula is:

$$\frac{C(100-p)M}{12.01 \times 100} \qquad \frac{H_p M}{1.008 \times 100}$$

For a substance with R rings per molecule the formula is $C_nH_{2n+2-2R}$.

The number of rings per molecule of the hydrocarbon with a hydrogen content of p% can then be calculated from:

Literatur S. 285

$$2\,\frac{(100\text{-}p)M}{1201} + 2 - 2R = \frac{pM}{100.8} \text{ or } R = \frac{(100\text{-}p)M}{1201} - \tfrac{1}{2}\frac{pM}{100.8} + 1.$$

This determination of the average number of rings is quite exact. VLUGTER, WATERMAN AND VAN WESTEN demonstrated that the hydrogen content may be determined by an elementary analysis, but that this is known if the specific refraction is measured.

This was deduced from the additiveness of the atomic refractions and was experimentally confirmed for a large number of saturated mixtures of divergent constitution, both of high and of low molecular weight.

This forms the basis for the construction of the specific refraction-molecular weight diagram. In this diagram the specific refraction is plotted against the molecular weight or the reciprocal value hereof and curves are drawn of the constant number of rings per molecule.

The molecular refraction of a hydrocarbon with the formula: $C_nH_{2n+2-2R}$, in which R is the number of rings, can be calculated from the atom refractions 2.418 and 1.100 respectively for C and H (at 20° C for the D curve):
$n \times 2.418 + (2n + 2 - 2R)\ 1.100$ or $4.618\,n + (2-2R)\ 1.100$.

The molecular weight $M = n \times 12.01 + (2n + 2-2R)\ 1.008$ or

$$M = 14.06n + (2-2R)\ 1.008 \text{ or } n = \frac{M - (2 - 2R)\ 1.008}{14.026}.$$

Eliminations of n gives:

$$\text{Mol. refraction} = 4.681 \times \frac{M - (2 - 2R)\ 1.008}{14.026} + (2 - 2R)\ 1.100$$
$$= 0.32925M + (-0.32925 \times 1.008 + 1.100)\ (2 - 2R)$$
$$= 0.3293M + 1.536 - 1.536R.$$

The specific refraction is: $0.3293 + (1.536 - 1.536R) \times \frac{1}{M}$

The dispersion/molecular weight diagram

By experimental means DE KOK AND WATERMAN[2] deduced a formula which indicates the connection between the dispersion, $n_{G'} - n_C$, the molecular weight and the number of rings per molecule for saturated hydrocarbon mixtures.

If the number of rings and the molecular weight are known, the dispersion can be forecast, whilst inversely the number of rings can be found by measuring the dispersion and the molecular weight.

This formula for the dispersion is:

$(n_{G'} - n_C) \times 10^4 = 133 - \frac{2660}{M} + \frac{1440}{M} \times R$, in which R is the number of six-membered rings per molecule. This formula was tested on about 60 paraffinic and cyclic hydrocarbons and on 30 mixtures.

Literatur S. 285

The dispersion/specific refraction diagram

With the aid of the formulae:

$$r = 0.3293 + (1.536 - 1.536R)\frac{1}{M}$$

and

$$(n_{G'} - n_C) \times 10^4 = 133 - (2660 - 1440R)\frac{1}{M}$$

we can arrive at the connection between the dispersion, the specific refraction and the number of rings per molecule. If we eliminate, as a matter of fact, M by substitution of

$$\frac{1}{M} = \frac{133 - (n_{G'} - n_C) \times 10^4}{2660 - 1440R}$$

in the formula for the specific refraction we get:

$$r = 0.3293 + \frac{1.536 - 1.536R}{2660 - 1440R} \times \left\{133 - (n_{G'} - n_C) \times 10^4\right\}.$$

This formula can be shown in a graph (p. 280).

The curves for $R = 0$; $R = 0.1$; $R = 0.2$ etc. form a fan starting from the point $r = 0.3293$ and $(n_{G'} - n_C) \times 10^4 = 133$.

The angle between the subsequent curves, which indicate 0.1 ring more each time, at first becomes greater, going from the paraffins, then decreases again and finally becomes 0.

The bundle of rays converges to the line OA, which indicates the connection between the specific refraction and the dispersion with an infinitely large number of rings.

In this zone the figure is no longer accurate, however, in the first place because a small error in the dispersion due to a measuring inaccuracy or an incomplete hydrogenation of the oil, gives a large difference in the number of rings.

Further it is not known, whether the formula:

$(n_{G'} - n_C) \times 10^4 = 133 - (2660 - 1440R)\frac{1}{M}$ also applies to substances with a large number of rings per molecule.

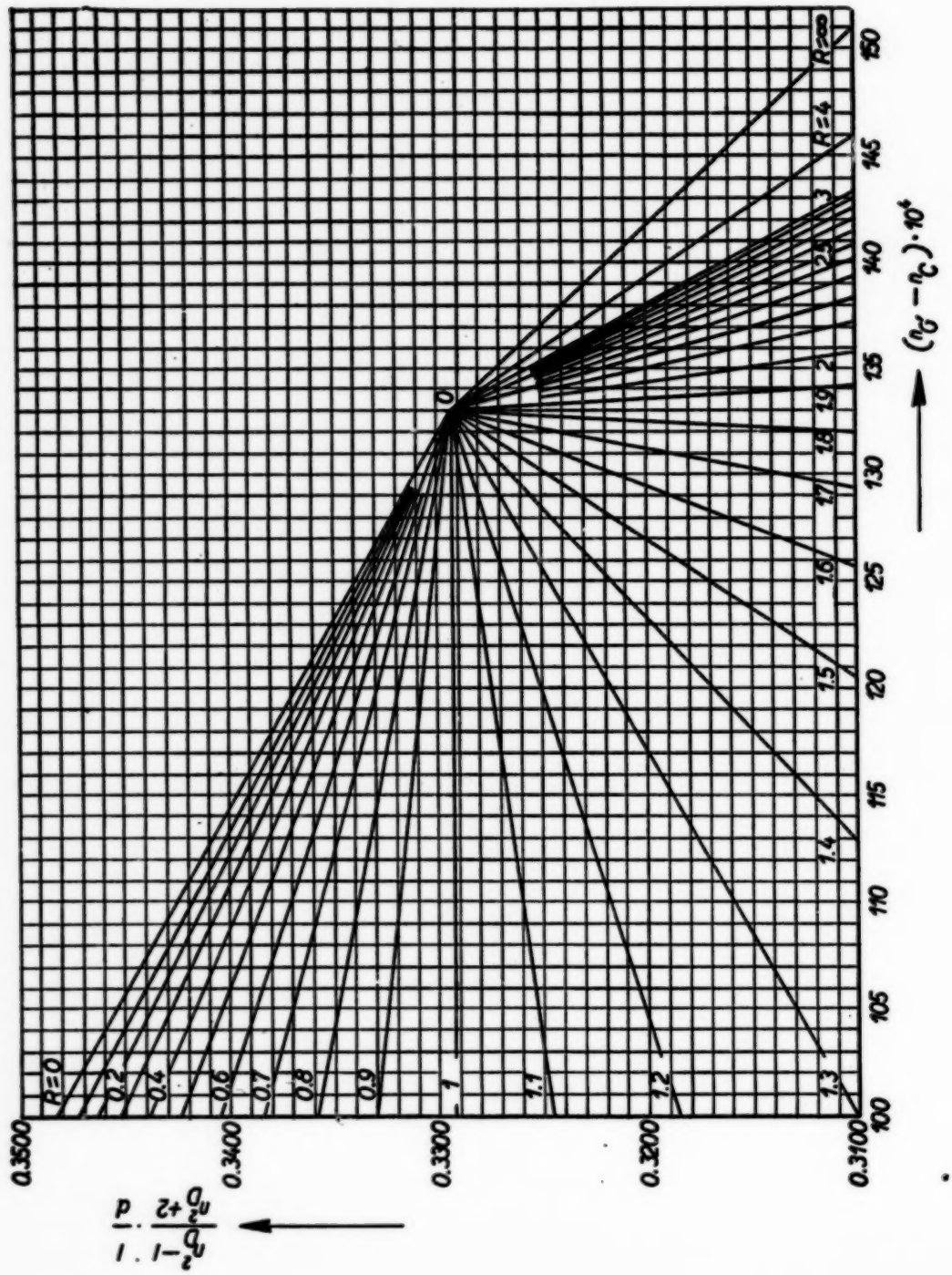
In the table (pp. 281—284) a number of mixtures of saturated hydrocarbons of different nature are included.

The numbers of rings in these mixtures, determined according to the three different methods, are placed alongside one another in the table.

There appears to be a good conformity between the two methods, namely for determining the number of rings per molecule from the dispersion/specific refraction diagram and the specific refraction/molecular weight diagram.

Owing to the fact that the dispersion/molecular weight diagram has an experimental basis, the new method developed is also to be considered as an experimental one. It is possible that it can be improved by introducing new constants.

Literatur S. 285


R=0
0.2
0.4
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2
2.5
3
4
R=∞
0.3500
0.3400
0.3300
0.3200
0.3100
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
$\frac{p}{l} \cdot \frac{n_D^2+2}{n_D^2-1} \cdot \frac{1}{l}$
$(n_\gamma - n_C) \cdot 10^4$

Product (completely hydrogenated). Number between brackets indicates literature reference		d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$(n_G'-n_C)10^4$	M	Number of rings per molecule determined according to				
							specific refraction-molecular weight diagram	dispersion-molecular weight diagram	specific refraction-dispersion diagram	*n-d-M* method	
										R_N	R_A
Hydrogenated gas oil (5)	1	0.8528	1.4641	0.3236	128	184	1.8	1.2	1.4	1.7	0.0
,, ,,	2	0.8719	1.4725	0.3214	133	218	2.1	1.8	1.8	2.1	0.0
,, ,,	3	0.8896	1.4814	0.3207	137	261	2.5	2.5	2.7	2.6	0.0
,, ,,	4	0.8279	1.4539	0.3270	127	200	1.3	1.0	1.2	1.4	0.0
,, ,,	6	0.8462	1.4624	0.3251	129	240	1.6	1.2	1.4	1.7	—0.1
,, ,,	5	0.8309	1.4565	0.3275	127	226	1.3	0.9	1.2	1.4	0.0
,, ,,	11	0.8433	1.4629	0.3266	131	261	1.5	1.5	1.5	1.6	0.0
,, ,,	7	0.8380	1.4591	0.3263	127	234	1.5	0.9	1.3	1.6	—0.1
,, ,,	8	0.8186	1.4517	0.3294	127	235	1.0	0.9	1.0	1.1	0.0
,, ,,	9	0.8051	1.4450	0.3306	123	207	0.8	0.4	0.9	0.9	0.0
,, ,,	10	0.8187	1.4518	0.3294	128	228	1.0	1.1	1.0	1.1	0.0
fraction of liquid fraction from "Bosco" neutral free of aromatics (6)	16	0.8613	1.4734	0.3259	129	388	1.9	0.8	1.4	2.0	0.0
	17	0.8598	1.4728	0.3263	128	394	1.8	0.5	1.3	2.0	0.0
	18	0.8585	1.4726	0.3265	128	401	1.8	0.5	1.3	2.0	0.0
	19	0.8580	1.4720	0.3263	128	415	1.8	0.4	1.3	2.0	0.0
Product obtained by hydrogenation of naphthalene (7)		0.8591	1.4644	0.3214	131.8	136	1.7	1.7	1.7	1.6	+0.1
		0.8722	1.4701	0.3199	133.9	142	1.9	1.9	1.9	1.8	+0.1
		0.9231	1.4967	0.3168	140.9	269	3.2	3.3	3.6	3.2	+0.1
Polymer of *iso*butene ($AlCl_3$ cat.) (8)		0.8118	1.4519	0.3323	124.8	287	0.4	0.2	0.5	0.6	0.0
		0.8265	1.4596	0.3310	127.8	419	0.6	0.5	0.6	0.8	0.0
		0.7272	1.4102	0.3409	112.4	134	0	0.1	0	0.1	0.0
		0.7870	1.4402	0.3350	121.4	222	0.2	0.1	0.2	0.3	0.0
		0.8231	1.4587	0.3319	126.8	362	0.4	0.3	0.4	0.6	+0.1

Product (completely hydrogenated). Number between brackets indicates literature reference		d_4^{20}	n_D^{20}		$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$(n_G'-n_C)10^4$	M	Number of rings per molecule determined according to				
								specific refraction-molecular weight diagram	dispersion-molecular weight diagram	specific refraction-dispersion diagram	*n-d-M* method	
											R_N	R_A
Polymer of asymmetric methylethylethylene (9)		0.7596	1.4257		0.3371	117.7	150	0.25	0.3	0.2	0.3	+0.1
Polymer of trimethylethylene		0.8532	1.4739		0.3293	130.5	409	1	1.2	1.0	1.3	+0.3
	(10)	0.7429	1.4174		0.3388	114.5	143	0.1	0	0.2	0.2	0.0
		0.7904	1.4408		0.3340	121.7	214	0.3	0.2	0.4	0.5	0.0
Crude oil from Sumatra (11)	fraction											
,, ,, ,,	1	0.7889	1.4366		0.3318	123	169	0.7	0.7	0.7	0.8	0.0
,, ,, ,,	2	0.7953	1.4399		0.3313	125	175	0.8	0.9	0.7	0.8	0.0
,, ,, ,,	3	0.8021	1.4432		0.3307	125.5	188	0.8	0.9	0.8	0.9	0.0
,, ,, ,,	4	0.8068	1.4456		0.3302	126	196	0.9	0.9	0.9	0.9	0.0
,, ,, ,,	5	0.8121	1.4480		0.3296	127	202	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0
,, ,, ,,	6	0.8179	1.4509		0.3291	127	215	1.0	1.0	1.0	1.1	0.0
,, ,, ,,	7	0.8200	1.4523		0.3291	127	224	1.0	0.9	1.0	1.1	0.0
,, ,, ,,	8	0.8208	1.4532		0.3294	128	243	1.0	1.0	1.0	1.1	0.0
,, ,, ,,	9	0.8251	1.4539		0.3296	128	263	1.0	0.9	0.9	1.3	−0.1
,, ,, ,,	10	0.8251	1.4563		0.3296	128.5	291	1.0	0.9	0.9	1.1	−0.1
,, ,, ,,	11	0.8312	1.4404	(70° C)	0.3291	127	321	1.1	0.5	1.0	1.1	0.0
,, ,, ,,	12	0.8381	1.4448	,,	0.3289	130.5	353	1.1	1.2	1.1	1.2	0.0
,, ,, ,,	13	0.8505	1.4509	,,	0.3277	130	380	1.4	1.0	1.3	1.6	+0.1
,, ,, ,,	14	0.8870	1.4685	,,	0.3235	139	475	2.8	3.8	∞	2.8	+0.1
Crude oil from Venezuela	1	0.8204	1.4508		0.3281	127	176	1.1	1.1	1.1	1.2	0.0
,, ,, ,, ,, (12)	2	0.8440	1.4624		0.3260	130	205	1.5	1.4	1.4	1.5	0.0
,, ,, ,, ,,	3	0.8635	1.4712		0.3238	131.5	255	1.9	1.6	1.7	2.0	0.0
,, ,, ,, ,,	4	0.8750	1.4778		0.3234	135	303	2.2	2.2	2.3	2.2	0.0
,, ,, ,, ,,	5	0.8880	1.4843		0.3224	138	351	2.6	3.0	>4	2.7	0.0

Product (completely hydrogenated). Number between brackets indicates literature reference		d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$(n_G'-n_C)10^4$	M	Number of rings per molecule determined according to: specific refraction-molecular weight diagram	dispersion-molecular weight diagram	specific refraction-dispersion diagram	*n-d-M* method R_N	*n-d-M* method R_A
Crude oil from Venezuela											
" " " " (13)	1	0.7990	1.4411	0.3306	122	166	0.9	0.6	0.9	1.0	0.0
" " " "	2	0.8080	1.4462	0.3302	125	185	0.9	0.8	0.9	0.9	0.0
" " " "	3	0.8154	1.4499	0.3295	126	201	1.0	0.9	1.0	1.1	0.0
" " " "	4	0.8197	1.4525	0.3294	125	235	1.0	0.5	1.0	1.1	0.0
" " " "	5	0.8260	1.4560	0.3291	126.5	247	1.0	0.7	1.0	1.2	0.0
" " " "	6	0.8320	1.4592	0.3287	127.5	275	1.1	0.8	1.1	1.3	0.0
" " " "	7	0.8390	1.4626	0.3280	129	304	1.3	1.0	1.2	1.4	0.0
" " " "	8	0.8453	1.4657	0.3275	131	344	1.4	1.4	1.4	1.6	0.0
" " " "	9	0.8546	1.4702	0.3267	133	381	1.7	1.8	1.8	1.9	0.0
" " " "	10	0.8815	1.4831	0.3242	138	589	3.0	4.0	∞	3.2	0.0
Crude oil from Roumania	1	0.7857	1.4354	0.3324	120.5	164	0.7	0.4	0.7	0.7	0.0
" " " " (14)	2	0.7963	1.4405	0.3313	122.5	175	0.8	0.6	0.8	0.9	0.0
" " " "	3	0.8064	1.4456	0.3304	123.5	199	0.9	0.5	0.9	0.9	0.0
" " " "	4	0.8153	1.4503	0.3298	126	219	0.9	0.8	0.9	1.0	0.0
" " " "	5	0.8220	1.4542	0.3296	127	240	1.0	0.8	0.9	1.1	0.0
" " " "	6	0.8299	1.4580	0.3288	128	277	1.1	0.9	1.1	1.3	0.0
" " " "	7	0.8389	1.4623	0.3279	128	300	1.3	0.8	1.2	1.5	0.0
" " " "	8	0.8493	1.4678	0.3271	132	343	1.5	1.6	1.6	1.6	0.0
" " " "	9	0.8611	1.4731	0.3259	133	381	1.9	1.8	1.8	2.0	0.0
" " " "	10	0.8736	1.4644 (60° C)	0.3247	136	420	2.3	2.6	4	2.3	+0.1
Polymer of *iso*propylethene (15)		0.8772	1.4830	0.3256	132	about 1000	3 à 4	1.1	1.7	3.8	0.0
Hydrogenated colophonium resin (16)		0.8937	1.4834	0.3198	136	226	2.4	2.3	2.3	2.4	+0.1
		0.9174	1.4945	0.3176	143	261	3.0	3.6	>4	3.0	+0.1

Product (completely hydrogenated). Number between brackets indicates literature reference	d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$(n_{G'}-n_C)10^4$	M	Number of rings per molecule determined according to				
						specific refraction-molecular weight diagram	dispersion-molecular weight diagram	specific refraction-dispersion diagram	*n-d-M* method	
									R_N	R_A
Polymer of n. pentene-2 (17)	0.8098	1.4496	0.3316	124	250	0.6	0.3	0.7	0.8	0.0
	0.8258	1.4578	0.3304	126	317	0.8	0.3	0.8	1.0	0.0
	0.8522	1.4715	0.3283	130	570	1.4	0.6	1.2	1.8	0.0
Products obtained by polymerization of tetrahydronaphtalene (18)	0.9315	1.5026	0.3171	143.5	280	3.2	3.8	>4	3.2	+0.2
	0.9730	1.5215	0.3132	153	385	5.0	7	∞	5.0	+0.3
	0.9360	1.5020	0.3153	139.5	211	3.0	2.8	2.7	2.9	+0.2
Pinane (19)	0.8561	1.4616	0.3209	135	138	1.7	2.0	2.1	1.6	0.0

SUMMARY

The method of determining the number of rings in saturated hydrocarbon mixtures with sufficient accuracy from the specific refraction and the dispersion was indicated. With this method the molecular weight of the mixture need not be known.

RÉSUMÉ

Le nombre de cycles dans des mélanges d'hydrocarbures saturés peut être déterminé avec précision, à partir de la réfraction spécifique et de la dispersion. Il n'est pas nécessaire de connaître le poids moléculaire du mélange.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur genauen Bestimmung der Ringanzahl in gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der spezifischen Refraktion und der Dispersion wird beschrieben. Die Kenntnis des Molekulargewichtes der Mischung ist hierbei nicht nötig.

REFERENCES

1 J. C. VLUGTER, H. I. WATERMAN AND H. A. VAN WESTEN, *J. Inst. Petroleum Tech.*, 18 (1932) 735, 21 (1935) 661.
2 W. J. C. DE KOK AND H. I. WATERMAN, *Chem. Weekblad*, 37 (1940) 454 in Dutch.
3 J. J. LEENDERTSE, H. J. TADEMA, J. SMITTENBERG, J. C. VLUGTER, H. I. WATERMAN, H. A. VAN WESTEN AND K. VAN NES, *Chem. Eng. News*, 28 (1950) 1192.
4 K. VAN NES AND H. A. VAN WESTEN, *Aspects of the Constitution of Mineral Oils*, Elsevier Publishing Co. Amsterdam (1951).
5 D. J. W. KREULEN, *J. Inst. Petroleum Tech.*, 23 (1937) 259.
6 M. R. FENSKE, F. L. CARNAHAN, J. N. BRESTON, A. H. CASER AND A. R. RESCORLA, *Ind. Eng. Chem.*, 34 (1942) 644.
7 H. I. WATERMAN, J. F. CLAUSEN AND A. J. TULLENERS, *Rec. trav. chim.*, 53 (1934) 829.
8 H. I. WATERMAN, J. OVER AND A. J. TULLENERS, *Rec. trav. chim.*, 53 (1934) 700.
9 J. J. LEENDERTSE, A. J. TULLENERS AND H. I. WATERMAN, *Rec. trav. chim.*, 53 (1934) 722.
10 J. J. LEENDERTSE, A. J. TULLENERS AND H. I. WATERMAN, *Rec. trav. chim.*, 53 (1934) 723.
11 H. J. LUNSHOF, J. v. STEENIS AND H. I. WATERMAN, *Chimie & Industrie*, 59 (1948) 535.
12 H. I. WATERMAN AND C. v. VLODROP, *Chem. Weekblad*, 38 (1941) 93.
13 A. DIAS SANTILHANO, C. v. VLODROP, H. I. WATERMAN AND J. v. WIJK, *Chem. Weekblad*, 38 (1941) 108.
14 A. DIAS SANTILHANO, C. v. VLODROP, H. I. WATERMAN AND J. v. WIJK, *Chem. Weekblad*, 38 (1941) 110.
15 J. J. LEENDERTSE, A. J. TULLENERS AND H. I. WATERMAN, *Rec. trav. chim.*, 53 (1934) 721.
16 H. I. WATERMAN, J. F. CLAUSEN AND A. J. TULLENERS, *Rec. trav. chim.*, 54 (1935) 704.
17 H. I. WATERMAN, J. J. LEENDERTSE AND W. M. KLAZINGA, *Rec. trav. chim.*, 54 (1935) 79.
18 H. I. WATERMAN, J. J. LEENDERTSE AND J. B. NIEMAN, *Rec. trav. chim.*, 56 (1937) 61.
19 H. I. WATERMAN, J. J. LEENDERTSE AND W. A. BLANCHE KOELENSMID, *Rec. trav. chim.*, 55 (1936) 8.

Reçu le 15 avril 1952

UN MICRODOSAGE POLAROGRAPHIQUE DU TRYPTOPHANE

par

Z. BESSO, D. MONNIER ET P. E. WENGER

Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie, Université, Genève (Suisse)

Dans un article précédent*, nous avons proposé une nouvelle méthode de dosage du tryptophane. Ce composé est nitré puis polarographié, les sauts obtenus sont proportionnels à la concentration. Les résultats satisfaisants obtenus nous ont engagés à mettre au point un microdosage basé sur le même principe. Toutes

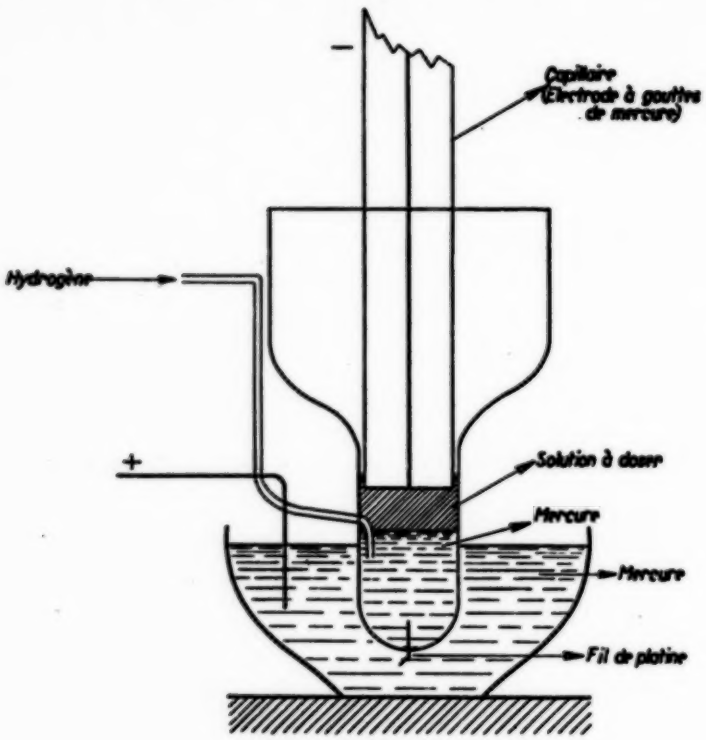


Fig. 1 (Echelle ∿ 2:1)

les déterminations ont été effectuées au polarographe Sargent XXI, avec une microcuve très simple représentée à la Fig. 1, une cathode à gouttes de mercure

* D. MONNIER ET Z. BESSO, *Helv. Chim. Acta* (sous presse).

et une anode constituée par la surface de mercure. Avant chaque détermination, l'oxygène est chassé de la solution par le passage d'un courant d'hydrogène ou d'azote pendant 10 minutes. Avec ce dispositif, 0.2 ml de solution suffit pour effectuer la détermination polarographique, néanmoins les diverses manipulations précédant cette opération ne nous permettent pas d'obtenir un volume final inférieur à 1 ml. Pour adapter la méthode citée ci-dessus (*loc. cit.*), il faut réduire au minimum le volume, tout en évitant que la solution soit trop chargée en sel, ces derniers provenant pour une grande part de la neutralisation après nitration.

Mode opératoire — Courbe d'étalonnage

Au moyen d'une microburette graduée au 1/100ème de ml, on introduit une prise déterminée d'une solution titrée renfermant 0.2 g/l de tryptophane, vitesse d'écoulement 0.5 ml/minute, dans une éprouvette à fond plat de 70 mm de hauteur et de 25 mm de diamètre environ. On évapore à sec, à 70°, dans une étuve puis on effectue la nitration. Cette opération, sans être difficile, est délicate. En effet, la durée de nitration, la concentration d'acide nitrique, la quantité d'acide nitrique, la température, le mode de chauffage (bain-marie, flamme, bain d'air) et même parfois la nature du verre, jouent un rôle important dans cette réaction. On nitre au bain-marie, pendant deux heures avec l'acide nitrique 3 *M*. Ce dernier doit être en fort excès. (Jusqu'à 0.5 mg de tryptophane, il faut au moins 1 ml de cet acide.) Au cours de cette opération, le volume total de la solution ne doit pas varier afin que la concentration d'acide nitrique ne soit pas modifiée. Nous avons donc effectué cette micronitration dans un bain-marie de Haak, entièrement en verre, ce qui permet de suivre la réaction. Le reflux est assuré par un récipient d'eau froide posé à la partie supérieure de l'éprouvette, elle-même placée dans le bain-marie. Après nitration on refroidit puis on porte la solution à un pH aussi voisin que possible du pH 4 par addition d'hydroxyde de potassium 3 *M* au moyen d'un compte-gouttes bien effilé. (Lors de la première prise, le nombre de gouttes qu'il faut pour amener la solution au pH désiré a été déterminé au pH mètre.) On ne doit pas aller jusqu'au virage de la solution de jaune clair au brun, car il se fait à un pH trop élevé. Il n'est plus possible alors de ramener le pH aux bonnes conditions avec le tampon qui est ajouté en faible quantité, afin de ne pas trop augmenter le volume final. La solution est alors introduite dans un microcylindre gradué, on rince l'éprouvette deux fois avec quelques gouttes de tampon de pH 4 constitué de 7.7 ml de phosphate disodique 0.2 *M* et 12.3 ml d'acide citrique 0.1 *M*. On complète enfin le volume à 1 ou 2 ml, par addition dans le cylindre de cette même solution tampon. On fait passer un courant d'hydrogène pendant 10 minutes. Avant de transvaser dans la microcuve, il faut que celle-ci soit bien propre, spécialement les fils de platine. Nous avons en effet observé que les composés organiques laissent souvent des dépôts plus ou moins réguliers qui augmentent la résistance du circuit. De plus, cette résistance n'est pas constante au cours de la polarographie, ce qui se traduit par des

irrégularités de la courbe. Il n'est plus possible, dans ces conditions, de mesurer les hauteurs avec précision. La microcuve doit donc être fréquemment traitée par l'acide nitrique concentré.

On introduit le mercure dans la microcuve (anode), puis, avec précaution, la solution, et on place le capillaire de telle sorte qu'il effleure la surface. Il ne doit pas se trouver trop près de la surface de mercure car il se forme des petites gouttelettes de ce métal qui modifient la résistance du circuit.

Nous avons pris une sensibilité de 0.2 μA/mm pour les concentrations de tryptophane comprises entre 0.2 et 0.4 mg/ml et 0.1 μA/mm pour les concentrations plus faibles.

La hauteur de la colonne de mercure = 20 cm.

Temps de goutte = 3 sec.

Vitesse d'écoulement du mercure = 20 gouttes/min.

Température 20°.

La courbe d'étalonnage a été effectuée sur des prises comprises entre 0.1 et 0.8 mg.

Les prises de 0.1 et 0.2 mg ont été nitrées avec 0.5 ml d'acide.

Les prises de 0.3 à 0.5 mg, avec 1 ml d'acide.

Les prises de 0.6 à 0.8 mg, avec 1.2 ml d'acide.

Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau suivant:

Conc. mg/ml	Prise totale γ	volume final	sens.	μA
0.05	100	2 ml	0.1	3.6
0.05	50	1 ml	0.06	4.2
0.1	400	4 ml	0.1	7.74
0.1	300	3 ml	0.1	7.24
0.1	200	2 ml	0.1	7.70
0.1	100	1 ml	0.1	7.70
0.15	300	2 ml	0.1	10.7
0.15	600	4 ml	0.1	11.3
0.2	200	1 ml	0.1	13.1
0.2	400	2 ml	0.1	13.8
0.2	400	2 ml	0.1	12.9
0.3	600	2 ml	0.2	20.4
0.3	300	1 ml	0.2	20.8
0.3	300	1 ml	0.2	20.8
0.4	800	2 ml	0.2	26.4
0.4	400	1 ml	0.2	25.6
0.4	800	2 ml	0.2	26.8

Se basant sur ces valeurs, il est possible de construire une droite moyenne. Elle ne passe pas par l'origine, l'intersection avec les ordonnées a lieu à environ 0.6 μA. Jusqu'à 350 γ /ml les points se trouvent au voisinage de la droite. Pour des concentrations supérieures, les valeurs obtenues se placent au-dessous de la droite, elles n'en sont pas moins reproductibles.

Précision, sensibilité, domaine d'application

Par cette méthode, on peut doser 50 γ de tryptophane avec une erreur $\pm$ 7 % (50 γ $\pm$ 3.5). Lorsque la quantité de tryptophane augmente, l'erreur diminue. Pour 300 γ elle est de $\pm$ 4 % (300 γ $\pm$ 12). A partir de 400 γ, la courbe d'étalonnage s'incurve du côté des abscisses. Il est possible de doser des quantités plus petites que 50 γ et jusqu'à 5 γ en augmentant la sensibilité de l'appareil. Dans ces cas, les erreurs dépassent parfois 30 %.

Remarques

Les conditions de nitration que nous avons données peuvent être modifiées selon les besoins. Des essais ont montré que, par exemple, le tryptophane nitré avec l'acide 1.5 *M* donne des vagues reproductibles et proportionnelles à la concentration. La méthode est, dans ces conditions, plus spécifique. Mais il faut alors un volume plus important d'acide nitrique, ce qui conduit à des volumes finals plus grands. On peut évidemment évaporer une partie de la solution après la neutralisation. Dans ce cas, certaines précautions doivent être prises pour éviter une transformation du composé nitré.

RÉSUMÉ

Nous proposons un microdosage du tryptophane. Ce composé est nitré puis polarographié. On peut effectuer l'analyse de moins de 50 γ de tryptophane avec une précision de $\pm$ 5 à $\pm$ 8 %, et de 300 γ avec une précision de $\pm$ 4 %.

SUMMARY

We have established a method for the microdetermination of tryptophan. This compound has to be nitrated and then polarographically measured. The analysis can be done with as small an amount of substance as 50 γ or even less. In this case a precision of $\pm$ 5 to $\pm$ 8 % can be obtained. At an amount of 300 γ the precision attains $\pm$ 4 %.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Mikrobestimmungsmethode für Tryptophan wurde ausgearbeitet. Die Verbindung wird nitriert und dann polarographiert. Mit Proben von weniger als 50 γ kann die Analyse mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5 bis $\pm$ 8 % ausgeführt werden. Bei Proben von 300 γ beträgt die Genauigkeit $\pm$ 4 %.

Reçu le 4 avril 1952

REVUE DE LIVRE

Traité des Manipulations et d'Analyse des Gaz, par HENRI GUERIN. Editeur: Masson & Cie Paris. 636 pages, 310 figures. Broché: 4.500 Fr. f., cartonné toile: 5.100 Fr. f.

Le traité que nous avons le plaisir de présenter à nos lecteurs, est, à notre connaissance, le seul ouvrage sur l'analyse gazométrique qui ait été publié en langue française depuis une quarantaine d'années. Il était donc utile de faire en quelque sorte le point, et de mettre à la portée du non spécialiste les méthodes nouvelles dont dispose actuellement l'ingénieur-chimiste, en particulier les méthodes physico-chimiques qui permettent souvent le contrôle et le réglage automatique des opérations.

Si la clarté de l'exposé fait de cet ouvrage un instrument d'étude de choix, nous pensons qu'il sera avant tout apprécié par le chercheur ou le technicien. Il y trouvera abondance de renseignements pratiques, ainsi que des exemples bien choisis montrant la résolution typique des problèmes qui peuvent se poser.

Divisions de l'ouvrage:

I. Historique (6 pages)

II. Manipulations (136 pages). Prélèvement, purification, conservation, transvasage, mesure des débits et des volumes, etc.

III. Méthodes générales d'analyse (160 pages). Méthodes par séparation, combustion, sans séparation, combinées et leurs critiques; micro-analyse, recherches de traces, etc.

IV. Etude des principaux gaz (180 pages). Pour chaque gaz, monographie comprenant: Une préparation caractéristique, modes d'identification, méthodes de séparations et de dosages, etc.

V. Application de l'analyse des gaz (195 pages). Exemples d'application à de nombreuses branches de la chimie, au stade de la recherche, comme au stade industriel, combustibles, divers, grande industrie chimique, métallurgie, verrerie, hygiène et toxicologie (guerre), chimie biologique, etc.

En conclusion, nous ne pouvons que recommander le Traité du Professeur GUÉRIN.

G. BARBEZAT (Genève)

DETERMINATION OF ACIDIC DISSOCIATION CONSTANTS OF SEVERAL *VIC*-DIOXIMES *

by

CHARLES V. BANKS AND ANTON B. CARLSON**

Contribution No. 195 from the Institute for Atomic Research and the Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa (U.S.A.)

INTRODUCTION

Very little information is available in the literature concerning the acidic properties of the various *vic*-dioximes which are used in analytical chemistry. A knowledge of the acidic dissociation constants was required for a study[3] of the so-called oxidized complexes formed between nickel ion and the *vic*-dioximes [4, 5, 6, 10] in alkaline solutions in the presence of oxidizing agents.

The only known reports of studies of these acidic properties were concerned with 2,3-butandionedioxime (dimethylglyoxime). STROMBERG *et al.*,[12, 13] studied the solubility of 2,3-butandionedioxime in ammoniacal solution. The only report of an acidic dissociation constant was by BABKO AND MIKHELSON[1]. These workers report a pK_1' value of 11.1 for 2,3-butandionedioxime.

Preliminary tests indicated that the ultraviolet spectra of several *vic*-dioximes were altered by changes in the pH of their aqueous solutions. It is assumed below that these changes in absorption spectra occur due to removal of the oxime hydrogen atoms.

APPARATUS

All of the absorption spectra were automatically recorded at a Slit Control setting of 10 with a Cary, model 12, spectrophotometer[8]. Matched 2.000-cm silica cuvettes were used throughout this study. It is believed that the absorbancy*** measurements are accurate to $\pm$ 0.005 unit.

* No. XIII in a series on "Chemistry of the *vic*-Dioximes." This document is based on work performed in the Ames Laboratory, Atomic Energy Commisson

** Abstracted from a dissertation submitted by ANTON B. CARLSON to the Graduate Faculty of Iowa State College in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 1952. Present address: Knolls Atomic Power Laboratory, Schenectady 8, N.Y.

*** The term optical density has been replaced by the equivalent term absorbancy[7] which is defined as follows:

$A_s = \log_{10} 1/T_s = \log_{10} T_{solvent}/T_{solution}$ = Absorbancy

The symbol for the molar absorbancy index (molar extinction coefficient) is a_M.

References p. 301

A Beckman, model G, pH-meter equipped with a Type E glass electrode was used for all pH measurements. Sodium ion corrections were applied when necessary. "Normax" brand volumetric equipment was employed through this study.

REAGENTS

All solutions were prepared with deionized distilled water obtained by a single pass through a Barnstead Demineralizer. The Barnstead meter indicated the effluent water to have a resistance of more than 10^6 ohms.

Reagent-grade 2,3-butanedionedioxime from a commercial source was used without further purification. The other *vic*-dioximes, 1,2-cyclohexanedionedioxime (nioxime) and 1,2-cycloheptanedionedioxime (heptoxime), were prepared in these laboratories[9, 14]. Stock solutions of each *vic*-dioxime were standardized by adding an excess of nickel chloride solution to ammonium acetate buffered aliquots and weighing the insoluble 1,2-bis (*vic*-dioximo-N,N') nickel (II) compound in the usual manner. It was found that 2,3-butanedionedioxime has a water solubility about twice, or 0.8 g per litre, that given in the literature[1]. The composition of the 1,2-bis (2,3-butanedionedioximo-N,N') nickel (II) obtained from the above solubility determination was checked by analyzing it for nickel by the 1,2-cycloheptanedionedioxime method of VOTER AND BANKS[15]. This question was not investigated further.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

STENSTRÖM AND GOLDSMITH[11] devised a method for determining the dissociation constants of weak monobasic acids from spectrophotometric data. They did not treat cases where further ionization was possible. The method may be applied only in instances where it is possible to infer at least part of the absorption spectra of the undissociated acid and of its salt. An experimentally demonstrated isosbestic point would fulfil this requirement.

These workers have shown that the molar ionization constant, K_1', is given by

$$K_1' = \frac{a'_M - a_M}{a'_M - a_M} [H^+],$$

where

a_M = molar absorbancy index for a mixture of two absorbing species,

a°_M = molar absorbancy index for unionized molecules,

a'_M = molar absorbancy index for ionized molecules,

$[H^+]$ = molar concentration of hydrogen ion in solution containing a mixture of two absorbing species.

Provided the original concentration of acid and the cuvette length remain constant, the absorbancy may be substituted for the molar absorbancy index. The superscripts retain their original designation, giving

$$K_1' = \frac{A_s - A^\circ_s}{A'_s - A_s} [H^+].$$

References p. 301

The experimental procedure to be followed involves a determination of the absorption spectra of the unionized molecule, the ion and a mixture of ionic and nonionic form having a pH near the pK'_1 value. The pH of the solution containing this mixture, together with absorbancy measurements of the three solutions, are used to calculate K'_1 from data taken at several wavelengths.

A similar equation can be derived, in the same manner, for cases where further ionization can occur. The molar ionization constant for the second dissociation is given by

$$K'_2 = \frac{A_2 - A'_2}{A''_2 - A_2}[H^+]$$

where

A_2 = absorbancy of a mixture of the two absorbing species,

A'_2 = absorbancy of the singly charged anion,

A''_2 = absorbancy of the doubly charged anion,

$[H^+]$ = molar hydrogen ion concentration in a solution, containing a mixture of two absorbing species.

When the second dissociation constant is sufficiently different from the first, no particular difficulty should arise provided there are appreciable changes in the absorption spectrum associated with the removal of the second proton. However, when pK_1 and pK_2 are nearly the same it may become impossible to obtain the true absorption spectrum of the intermediate ion. In this case, K_1 and K_2 cannot be accurately determined.

The molar dissociation constant, K', may be converted to the thermodynamic dissociation constant, K, by application of the DEBYE AND HÜCKEL theory as was done by BACK AND STEENBERG[2]. It can be shown that the correction term for the activity coefficients is identical for both steps in the ionization of a weak dibasic acid. The final equation is

$$pK = pH + \log_{10}\frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]} + \frac{0.509\mu^{\frac{1}{2}}}{1+\mu^{\frac{1}{2}}},$$

where the brackets denote molar concentrations and μ is the ionic strength.

Solutions of the *vic*-dioximes for these studies were all prepared in a similar manner. The pH of each solution was adjusted to an approximate value by the addition of a measured volume of sodium hydroxide solution. Sodium chloride solution was added, when necessary, to maintain constant ionic strength and the mixture diluted to nearly 200 ml. The solutions were then allowed to equilibrate at room temperature, 23 ± 2°C. The *vic*-dioxime was added just prior (5-10 minutes) to scanning the solution, against a blank of similar composition and pH, with the Cary spectrophotometer. The solutions were scanned soon after preparation because the *vic*-dioximes slowly decompose in alkaline solutions[3]. Some of the absorption curves for solutions listed in the tables were omitted from the figures to avoid confusion.

References p. 301

RESULTS

2,3-Butanedionedioxime. The pK values for this *vic*-dioxime were determined at two ionic strengths. The data for solutions at an ionic strength of 0.1 are recorded in Table I. The absorption curves for part of these solutions are reproduced in Fig. 1. The lower wavelength region is obscured by absorption due to carbonate ion in the solutions having a high pH.

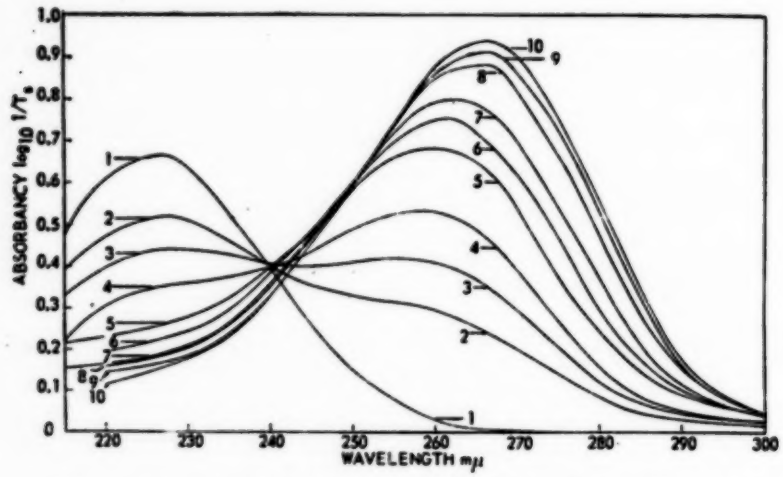


Fig. 1. Absorption curves illustrating effect of varying pH of $2.30 \cdot 10^{-5}$ M solutions of 2,3-butanedionedioxime at ionic strength of 0.1. Numbers correspond to solutions described in Table I. Scanned in 2.0-cm cuvettes *vs.* appropriate blanks.

Upon examination of Fig. 1, curve 6 was chosen as representing the absorption spectrum of the singly charged anion. Using this curve together with curves 1 and 3, a calculation of pK_1' was made by the method of STENSTRÖM AND GOLDSMITH. The value of pK_1' obtained for nine wavelengths was 10.61 $\pm$ 0.04. The curve for the singly charged anion probably lies between curves 5 and 6 since curve 6 begins to depart from the isosbestic point at 240 mμ.

The calculated pK_1' value obtained using curve 5 is about 10.5. The activity coefficient correction for this case is 0.1. Therefore, the best value for pK_1 is concluded to be 10.65 $\pm$ 0.05.

The data for solutions at an ionic strength of 0.5 are recorded in Table II. The absorption curves for some of these solutions are reproduced in Fig. 2. Using curves 1, 4 and 6 from Fig. 2, pK' was calculated at nine wavelengths and found to be 10.30 $\pm$ 0.02. If curve 7 is substituted for curve 6, pK_1' is calculated to be about 10.4. The activity coefficient correction for this case is 0.2. Therefore, the best value for pK_1 is concluded to be 10.55 $\pm$ 0.05.

References p. 301

TABLE I

SOLUTIONS USED FOR THE DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANTS OF 2,3-BUTANEDIONEDIOXIME WITH $\mu = 0.1$

Solution No.	pH	A_s^{227}	A_s^{260}
1	5.95	0.665	0.025
1[a]	9.33	0.645	0.110
2	10.31	0.520	0.295
3	10.60	0.440	0.415
4	11.00	0.345	0.530
5	11.43	0.260	0.595
6	11.76	0.215	0.750
7	12.07	0.180	0.795
8	12.49	0.175	0.855
9	12.77	0.160	0.870
10	13.04	0.155	0.885

[a] Curve for this solution not included in Fig. 1.

TABLE II

SOLUTIONS USED FOR THE DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANTS OF 2,3-BUTANEDIONEDIOXIME WITH $\mu = 0.5$

Solution No.	pH
1	6.51
1[a]	7.49
1[b]	8.98
2	9.31
3	9.96
4	10.32
5	10.70
6	11.20
7	11.61
7[a]	12.01
8	12.10
8[a]	13.18
9	13.48

[a,b] Curves for these solutions not included in Fig. 2.

Examination of Figs. 1 and 2 indicates a new species of absorbing ion is being formed at high pH. There is a further shift in the absorption maximum as well as a departure from the isosbestic point. It is assumed that these changes occur due to formation of the doubly charged anion by removal of the second oxime hydrogen atom.

References p. 301

The data of Table I and Fig. 1 are presented in a different manner in Fig. 3. For an ideal case, the midpoint of the break in the curve would correspond to the point at which the pH becomes identical with the pK′:

$$pK' = pH - \log_{10}\frac{[salt]}{[acid]}.$$

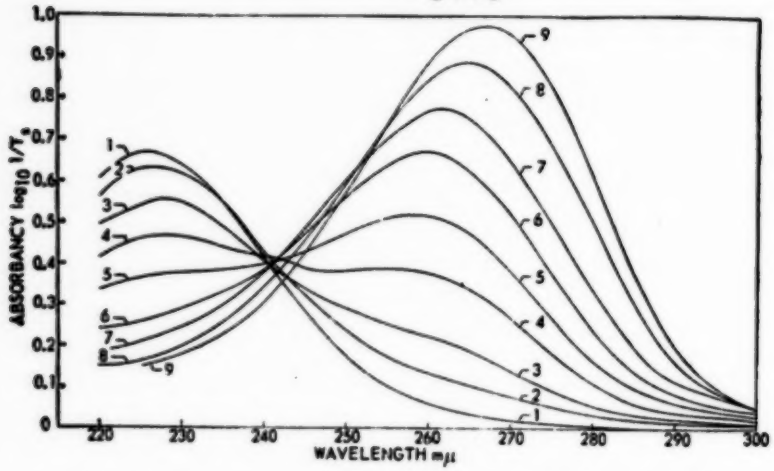


Fig. 2. Absorption curves illustrating effect of varying pH of $2.30 \cdot 10^{-4}$ *M* solutions of 2,3- butanedionedioxime at ionic strength of 0.5. Numbers correspond to solutions described in Table II. Scanned in 2.0-cm cuvettes *vs.* appropriate blanks.

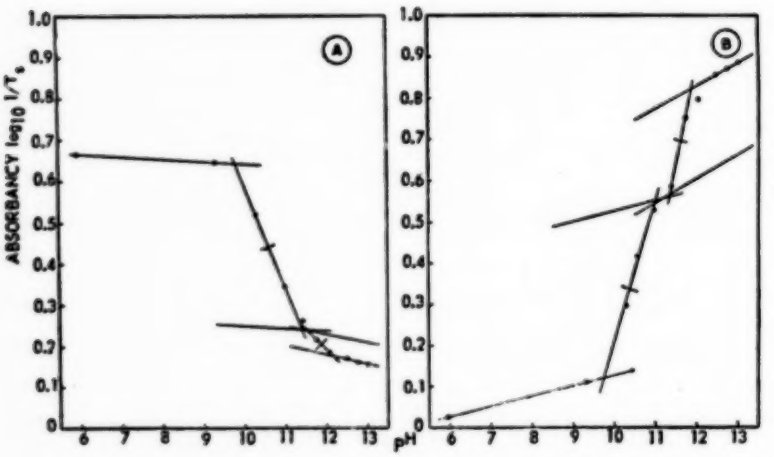


Fig. 3. Graphical determination of ionization constants of 2,3-butanedionedioxime from data in Table I.
(A) 227 mμ *(B)* 260 mμ

The lines fitting the data plotted in Fig. 3 were drawn in a somewhat arbitrary fashion. In order to obtain a graphical pK'_1 value corresponding to the calculated

References p. 301

value, it is necessary to assume there is a break in the vertical portion of the curves. The midpoints of the breaks yield the following pK' values:

	pK'_1	pK'_2
227 mμ	10.61	11.87
260 mμ	10.40	11.64

If pK'_1 is taken to be 10.50, the pK'_2 values become 11.73 and 11.77 respectively, when calculated by direct proportion. The pK_2 value is then 11.85.

An absorbancy *vs.* pH plot for an ionic strength of 0.5 was used to gain further data for pK_2. At 226 mμ pK'_2 was found to be 12.2, while at 260 mμ the value was 11.7.

A consideration of all of the above data leads to the following conclusions:

pK_1	10.6 $\pm$ 0.1
pK_2	11.9 $\pm$ 0.3

BABKO AND MIKHELSON[1] report a pK value of 11.1 for the first ionization step of 2,3-butanedionedioxime. The fact that this value lies between the pK_1 and pK_2 values listed above indicates that these workers might have failed to isolate their pK_1 data from the effects of removal of the second proton.

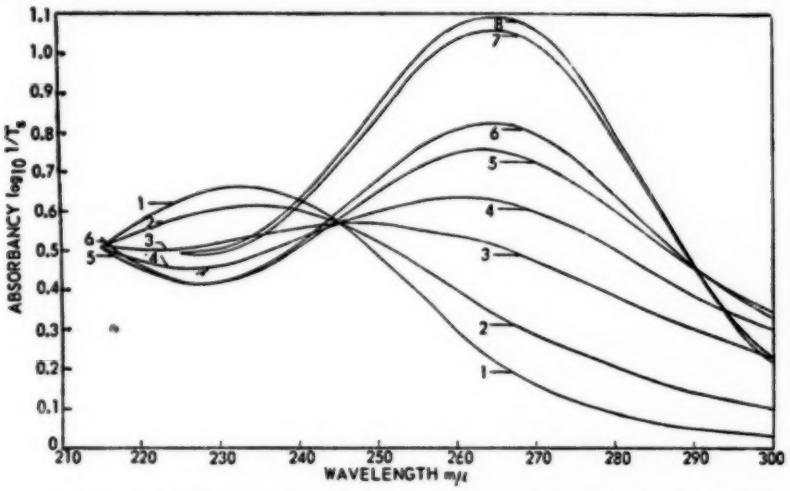


Fig. 4. Absorption curves illustrating effect of varying pH of $5.00 \cdot 10^{-5}$ M solutions of 1,2-cyclohexanedionedioxime at ionic strength of 0.5 Numbers correspond to solutions described in Table III. Scanned in 2.0-cm cuvettes *vs.* appropriate blanks.

1,2-*Cyclohexanedionedioxime.* This *vic*-dioxime was treated experimentally as in the above study. The data for the solutions employed are presented in Table III and some of the absorption curves are reproduced in Fig. 4. Solutions numbered 1, 3 and 5 were used to calculate pK'_1. The average value calculated for nine wavelengths was 10.33 $\pm$ 0.04. The pK' values were estimated from Fig. 5.

References p. 301

The points of inflection were obtained by inspection. The values found from Fig. 5 are as follows:

	pK'_1	pK'_2
232.5 mμ	10.31	12.33
265 mμ	10.39	12.16

The activity coefficient correction for this case is 0.2. Consideration of the above data leads to the following best values for these acidic dissociation constants:

pK_1	10.6 ± 0.2
pK_2	12.4 ± 0.5

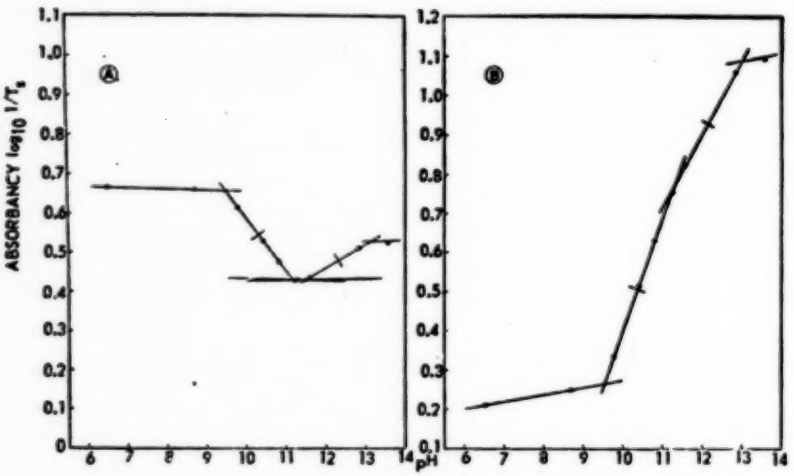


Fig. 5. Graphical determination of ionization constants of 1,2-cyclohexanedionedioxime from data in Table III. *(A)* 232.5 mμ *(B)* 265 mμ

1,2-Cycloheptanedionedioxime. The experimental procedure used with this *vic*-dioxime was the same as that described above. Table IV contains the data for the solutions used and some of the absorption curves are reproduced in Fig. 6. Unfortunately, the absorption maxima of this *vic*-dioxime occur at such short wavelengths that carbonate ion absorption obscures critical portions of the curves for solutions at high pH. The region of 290 mμ might be of value provided higher *vic*-dioxime concentrations were used.

Fig. 7 permits an estimation of the pK' values. The curve at 290 mμ indicates a pK'_1 value of 10.49. When this value is used to determine the point of inflection in the curve at 240 mμ, pK'_2 is found to be 12.08. Here again the activity coefficient correction is 0.2. A consideration of these results, together with the assumption that this *vic*-dioxime should behave similarly to those above, leads to the following estimates:

pK_1	10.7 ± 0.2
pK_2	12.3 ± 0.5

References p. 301

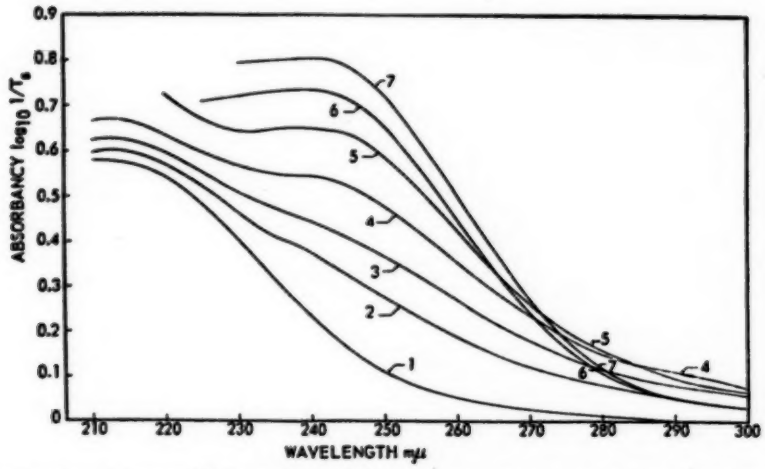


Fig. 6. Absorption curves illustrating effect of varying pH of $4.80 \cdot 10^{-5}$ *M* solutions of 1,2-cycloheptanedionedioxime. Numbers correspond to solutions described in Table IV. Scanned in 2.0-cm cuvettes *vs.* appropriate blanks.

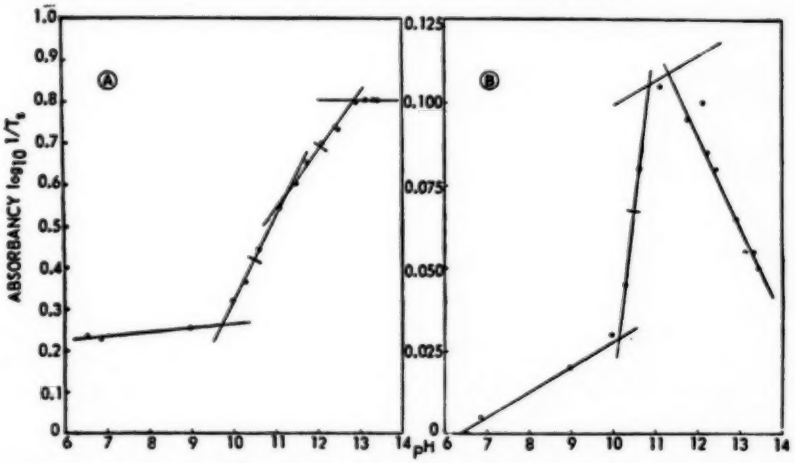


Fig. 7. Graphical determination of ionization constants of 1,2-cycloheptanedione-dioxime from data in Table IV.
(A) 240 mμ *(B)* 290 mμ

DISCUSSION

The low precision of these measurements of the acidic dissociation constants precludes an extensive discussion of the results. However, a few general statements can be made. Oximes are known to be only weakly acidic compounds and the above results are in agreement. A consideration of the structures of the various species involved does not lead to the prediction that pK_1 should be much smaller than pK_2. Since all three *vic*-dioximes are aliphatic compounds containing no other functional groups, their individual pK values probably should be similar in each case.

References p. 301

TABLE III

SOLUTIONS USED FOR THE DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANTS OF 1,2-CYCLOHEXANEDIONEDIOXIME WITH $\mu = 0.5$

Solution No.	pH	$A_s^{282.5}$	A_s^{285}
1	6.53	0.665	0.220
1[a]	8.70	0.660	0.250
2	9.78	0.615	0.335
3	10.43	0.530	0.515
4	10.82	0.475	0.630
5	11.28	0.430	0.755
6	11.60	0.435	0.825
7	12.85	0.510	1.060
8	13.58	0.525	1.095

[a] Curve for this solution not included in Fig. 4.

TABLE IV

SOLUTIONS USED FOR THE DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANTS OF 1,2-CYCLOHEPTANEDIONEDIOXIME WITH $\mu = 0.5$

Solution No.	pH	A_s^{240}	A_s^{290}
1	6.53	0.235	0.000
1[a]	6.86	0.230	0.005
1[b]	8.98	0.255	0.020
1[c]	9.97	0.320	0.030
2	10.28	0.365	0.045
3	10.61	0.445	0.080
4	11.10	0.545	0.105
4[a]	11.51	0.605	0.110
5	11.76	0.655	0.095
5[a]	12.12	0.700	0.100
5[b]	12.43	0.740	0.080
6	12.50	0.735	0.050
6[a]	12.92	0.800	0.065
6[b]	13.44	0.805	0.055
6[c]	13.33	0.805	0.055
7	13.44	0.805	0.050

[a, b, c] Curves for these solutions not included in Fig. 6.

SUMMARY

The acidic dissociation constants of three *vic*-dioximes have been determined from spectrophotometric data. The results may be summarized as follows:

	pK_1	pK_2
2,3-butanedionedioxime	10.6 ± 0.1	11.9 ± 0.3
1,2-cyclohexanedionedioxime	10.6 ± 0.2	12.4 ± 0.5
1,2-cycloheptanedionedioxime	10.7 ± 0.2	12.3 ± 0.5

The original method of STENSTRÖM AND GOLDSMITH has been extended to permit evaluation of both acidic dissociation constants of a dibasic acid.

References p. 301

RÉSUMÉ

Par spectrophotométrie, il a été déterminé les constantes de dissociation acide de trois *vic*-dioximes. Les valeurs obtenues sont:

	pK'_1	pK'_2
2,3-butanedionedioxime	10.6 ± 0.1	11.9 ± 0.3
1,2-cyclohexanedionedioxime	10.6 ± 0.2	12.4 ± 0.5
1,2-cycloheptanedionedioxime	10.7 ± 0.2	12.3 ± 0.5

La méthode de STENSTRÖM ET GOLDSMITH a été développée afin de déterminer les deux constantes d'un acide dibasique.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Säuredissociationskonstanten dreier *vic.*-Dioxime wurden auf Grund spektrographischer Angaben bestimmt. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

	pK'_1	pK'_2
2,3-Butandion-Dioxim	10.6 ± 0.1	11.9 ± 0.3
1,2-Cyclohexandion-Dioxim	10.6 ± 0.2	12.4 ± 0.5
1,2-Cycloheptendion-Dioxim	10.7 ± 0.2	12.3 ± 0.5

Die Methode von STENSTRÖM UND GOLDSMITH wurde erweitert und zur Bestimmung der beiden Dissociationskonstanten einer zweibasischen Säure angewendet.

REFERENCES

1 A. BABKO AND P. MIKHELSON, *Zhur. Anal. Khim.*, 6 (1951) 267.
2 E. BACK AND B. STEENBERG, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 810.
3 C. BANKS AND A. CARLSON, to be published elsewhere.
4 M. COOPER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 880.
5 R. FERGUSON AND C. BANKS, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 448.
6 R. FERGUSON AND C. BANKS, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1486.
7 K. GIBSON, *Spectrophotometry*, Washington, D.C., National Bureau of Standards Circular 484, (1949).
8 G. HARRISON, R. LORD AND J. LOOFBOUROW, *Practical Spectroscopy*, pp. 410-411, New York, Prentice-Hall, Inc., (1948).
9 E. RAUH, G. SMITH, C. BANKS AND H. DIEHL, *J. Org. Chem.*, 10 (1945) 199.
10 A. ROLLET, *Compt. rend.*, 183 (1926) 212.
11 W. STENSTRÖM AND N. GOLDSMITH, *J. Phys. Chem.*, 30 (1926) 1683.
12 A. STROMBERG, *Zhur. Fiz. Khim.*, 23 (1949) 969.
13 A. STROMBERG AND A. ZELYANSKAYA, *Zhur. Anal. Khim.*, 4 (1949) 286.
14 R. VANDER HAAR, R. VOTER AND C. BANKS, *J. Org. Chem.*, 14 (1949) 836.
15 R. VOTER AND C. BANKS, *J. Org. Chem.*, 21 (1949) 1320.

Received June 21st, 1952

NOTE ON THE TITRATION OF FERROCYANIDE IN THE PRESENCE OF CYANIDE

by

F. BURRIEL-MARTÍ, F. LUCENA-CONDE, AND S. BOLLE

Laboratories of Analytical Chemistry of the Faculty of Science and the High Council of Scientific Research, Madrid (Spain)

The classical method for the titration of ferrocyanide ion in the presence of cyanide depends on the elimination of the latter ion by a current of carbon dioxide[1]. This method is fairly exact but is rather complicated and not very quick.

Recently, GAUGUIN[2] noticed that, contrary to theoretical expectations, the cyanide ion is not oxidised by ceric sulphate at any value of pH. Since the ceric sulphate is a good reagent for the titration of ferrocyanide[3], and if the ferrocyanide-ferricyanide system does not induce the oxidation of cyanide, it ought to be possible to titrate the ferrocyanide in the presence of cyanide using ceric sulphate without previous elimination of cyanide.

In this way, it will be noticed that the results obtained are good, and are independent of the amount of cyanide present. The change of the indicator, ferrous phenanthroline, is as usual satisfactory, with no interference from the cyanide.

The only trouble with this method is the production of HCN, volatile and dangerous, in the acid medium in which the titration is performed. However, the danger is minimised if the titration is done quickly in a well-aired place.

In the same way, some other reducing substances, usually titrated with ceric sulphate, can be titrated in the presence of cyanide without interference. The titration of hydrogen peroxide has been done giving exact results.

EXPERIMENTAL

The following solutions were employed:

Potassium ferrocyanide 0.1126 *N*
Ceric sulphate 0.0914 *N*
Potassium cyanide 1.0 *N*
Sulphuric acid 10 *N*
Hydrochloric acid 12 *N*
Indicator: Ferrous phenanthroline prepared as usual.

References p. 303

Procedure

The solution to be titrated is placed in a conical flask and diluted to a volume of 100 ml, 5 ml hydrochloric acid or 6 ml sulphuric acid and two drops of indicator are added, and the titration with ceric sulphate is carried out until the characteristic change of the indicator is observed.

Some of the results obtained in the titration of ferrocyanide are included in the following table:

$[Fe(CN)_6]^{-4}$ mequiv. taken	KCN 1.0 *N* ml	$Ce(SO_4)_2$ 0.1 *N* cor. ml	$[Fe(CN)_6]^{-3}$ mequiv. found	Diff. %
1.126	5	11.26	1.126	—
1.689	5	16.92	1.692	+ 0.2
2.252	5	22.55	2.255	+ 0.15
1.126	10	11.25	1.125	— 0.1
1.689	10	16.90	1.690	+ 0.06
2.252	10	22.55	2.255	+ 0.15

CONCLUSIONS

The ferrocyanide ion can be titrated easily in the presence of great amounts of cyanide by means of ceric sulphate. The titration is quite satisfactory and must be preferred to the classical methods using permanganate, after the elimination of cyanide with carbon dioxide.

Other reducing substances, hydrogen peroxide among them, can also be titrated in the presence of cyanide.

SUMMARY

It has been proved that, in the titration of ferrocyanide with ceric sulphate, great amounts of cyanide cause no interference, fairly good results for the ferrocyanide being obtained. This titration is to be preferred to the classical methods.

RESUMEN

Ha sido comprobado que grandes cantidades de cianuro ion no perturban en la valoración de ferrocianuro con sulfato cérico. Los resultados son buenos y el método es mejor que el clásico.

RÉSUMÉ

Lors de la titration du ferrocyanure par le sulfate de cérium(IV), la présence de grandes quantités de cyanure ne gêne pas. Cette méthode est préférable à la méthode classique.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Bestimmung von Ferrocyanid mit Cer(IV)-Sulphat, wirken grosse Mengen von Cyanid nicht störend. Die Methode ist geeigneter als die klassische.

REFERENCES

1 F. P. TREADWELL, *Quimica Analitica Cuantitativa II*, Spanish ed., (1943) p. 642.
2 R. GAUGUIN, *Bull. soc. chim.*, 15 (1948) 1048.
3 N. H. FURMAN AND O. M. EVANS, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 1128.
K. SOMEYA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 181 (1929) 183.
H. H. WILLARD AND P. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 3260.

Received May 28th, 1952

ON THE SEPARATION OF TRIVALENT FROM DIVALENT METALS BY THE METHOD OF ŠOLAJA*

by

S. K. ŠUŠIĆ AND N. V. NJEGOVAN

Institute for General Chemistry, Agricultural Faculty, University of Belgrade and Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb (Yugoslavia)

For quantitative precipitation of trivalent metals (iron and aluminium) and their separation from divalent ones (manganese) ŠOLAJA uses mercury(II) amidochloride, $HgNH_2Cl$[1].

The principle is represented by the equation:

$$HgNH_2Cl + 2\,HCl \rightarrow HgCl_2 + NH_4Cl \qquad (1)$$

by which the concentration of hydrogen ions is reduced by buffer action to pH 7. This concentration meets the requirements (pH 3-7) for quantitative precipitation of $Fe(OH)_3$ and $Al(OH)_3$, while Mn still remains in the solution, because $Mn(OH)_2$ is precipitated later (at pH 8.5-9); $Al(OH)_3$ has not yet opportunity (pH 9) to pass into soluble aluminate.

ŠOLAJA assumed that the procedure was based on the equation:

$$2FeCl_3 + 3HgNH_2Cl + 6HOH \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3HgCl_2 + 3NH_4Cl \qquad (2)$$

One equivalent of iron required, therefore, one equivalent of mercury.

According to this procedure, 2-3 g of NH_4Cl are added to the solution and the acid is for the most part neutralised by ammonia. Two or three parts of $HgNH_2Cl$ in excess of the amount required by theoretical calculation, according to the equation (2), are added in the cold to the weakly acidic solution. $HgNH_2Cl$ must be well washed and suspended in water. The precipitate is formed after a few minutes. If NH_4Cl is not added it is necessary to take five parts more than required by the theoretical amount, and the precipitation is complete after half an hour. The precipitate which is formed is, of course, heavier by $HgNH_2Cl$, it is a powder, easily filtered and washed, and the separation from manganese is complete.

* Presented to the XIIth International Congress of pure and Applied Chemistry, New York.

[1] B. ŠOLAJA, *Chem. Ztg.*, 47 (1923) 557; 49 (1925) 337; see also *Z. anal. Chem.*, 80 (1929) 334.

This method has its disadvantages. We must keep in view the toxicity of mercury, especially in routine analyses. This fear has proved to be without foundation, obviously owing to total insolubility of $HgNH_2Cl$. Too great a consumption of relatively expensive reagent is much more unfavourable. We have attempted to reduce its use to a minimum, and, consequently, we have modified the procedure in the following way:

A known quantity of $HgCl_2$ is added to the solution which contains iron, aluminium and manganese. The quantity of ammonia added is slightly more than is required for precipitation of trivalent metals. Hydroxides of trivalent metals are precipitated, as is well known, at pH between 3-7, and $HgNH_2Cl$ is precipitated only at pH 7. By the excess of ammonia, mercury is partially precipitated as $HgNH_2Cl$; but the quantity of ammonia is, however, not sufficient for precipitation of the residue of $HgCl_2$.

The procedure with iron and manganese is as follows:

The acidified solution is for the most part neutralised by ammonia and a known quantity of $HgCl_2$ (in the form of 5 % aqueous solution) is added to the slightly acidic solution; a third part of the theoretical amount required by the equation (2) is sufficient for this. A known quantity of ammonia (5 %) is now added and this is sufficient for precipitation of all iron, and partly of mercury in form of $HgNH_2Cl$, thus pH 7 (bromothymolblue) is obtained. This value for pH is constant as long as there is excess mercury in the solution. In this case it is not necessary to add NH_4Cl separately. The precipitate is filtered, washed out with cold water, dried and ignited. 250 ml of water is sufficient for the washing. The filtrate is checked by $Na_2S_2O_4$ on the excess of mercury. In this way the supply of mercury is reduced to its smallest amount, which is the eighth part of the quantity required by ŠOLAJA. The excess of $HgCl_2$, of course, doe snot matter.

The procedure is analogous to that for aluminium. However, a slightly larger quantity of $HgCl_2$ should be used, at least the quantity required by the equation (2). Evidently it must have some connection with the amphoteric character of $Al(OH)_3$. Furthermore, at least 1.5 g of NH_4Cl should be present in order to hasten coagulation of the precipitate. About 300 ml of water is sufficient for the washing. The supply of mercury is thus reduced to one third of the quantity required by ŠOLAJA. The excess in this case, also, does not matter.

By this modified method $HgNH_2Cl$ reacts "in status nascendi" while by ŠOLAJA's original method the greater part of reagent remains unspent.

It is not improbable that with a greater quantity of NH_4Cl the quantity of $HgCl_2$ could be even more reduced.

A few analyses may prove the facts mentioned above:

TABLE I

To 25 ml of standard solution, which contains 0.1434 g of Fe_2O_3, 0.25 g (5 ml of 5 % solution) of $HgCl_2$ and 0.0500 g of Mn in form of $MnCl_2$ are added and precipitated by 0.75 ml of 5 % NH_3.

Found	Diff. in mg	Diff. in ‰
0.1432	—0.2	—2
0.1436	+0.2	+2
0.1438	+0.4	+3
0.1434	0	0

TABLE II

To 25 ml of standard solution, which contains 0.1910 g of Al_2O_3, 1.5 g (30 ml of 5 % solution) of $HgCl_2$ and 0.1000 g of Mn in form of $MnCl_2$, 1.5 g of NH_4Cl are added and precipitated by 4.5 ml of 5 % NH_3.

Found	Diff. in mg	Diff. in ‰
0.1906	—0.4	—2
0.1914	+0.4	+2
0.1908	—0.2	—1
0.1912	+0.2	+1

TABLE III

To 50 ml of standard solution, which contains 0.3344 g of Fe_2O_3 + Al_2O_3, 2g (40 ml of 5 % solution) of $HgCl_2$, 0.1000 g of Mn in form of $MnCl_2$, 5 g of NH_4Cl are added and preciptated by 6 ml of 5 % NH_3.

Found	Diff. in mg	Diff. in ‰
0.3346	+0.2	+1
0.3344	0	0
0.3350	+0.6	+2
0.3338	—0.6	—2

In the presence of mercury, manganese cannot be, as usual, quantitatively determined as $MnNH_4PO_4.H_2O$, although by this method mercury is not precipitated. Before manganese is precipitated, mercury must be removed by reduction by $Na_2S_2O_4$.

Our method of determination of manganese in the presence of mercury will be referred to later.

SUMMARY

To the solution which is weakly acidified with hydrochloric acid an equivalent of $HgCl_2$ is added to an equivalent of trivalent metals plus 2—3 g of NH_4Cl. Ammonia is added so that pH 7 cannot be overstepped as long as there is still unprecipitated mercury in the solution. The precipitate can be immediately filtered, washed and ignited.

RÉSUMÉ

Pour effectuer la précipitation des cations trivalents, on ajoute à la solution légèrement acide (HCl) un équivalent de $HgCl_2$ et 2 à 3 g de chlorure d'ammonium. Puis, on traite par l'ammoniaque, en faisant attention de ne pas dépasser le pH 7, tant que du mercure non précipité se trouve dans la solution. Le précipité peut être filtré immédiatement, lavé et calciné.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Fällung der dreiwertigen Kationen fügt man zu der schwach salzsauren Lösung 1 Äquivalent $HgCl_2$ und 2-3 g NH_4Cl. Nachher wird eine genügende Menge Ammoniak zugesetzt, wobei pH 7 nicht überschritten werden kann, solange noch nicht gefälltes Quecksilber in der Lösung vorhanden ist. Der Niederschlag kann sofort filtriert, gewaschen und verbrannt werden.

Received April 22nd, 1952

SEPARATION OF ALUMINUM FROM IRON WITH THIOGLYCOLIC ACID

by

R. A. HUMMEL* AND E. B. SANDELL

School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Min. (U.S.A.)

MAYR AND GEBAUER[2] have proposed a method for the separation of aluminum from iron, in which aluminum is precipitated with ammonia in the presence of thioglycolic acid to keep iron in solution as a red complex. The results reported by them are not as exact as desirable and we have therefore studied the method further to learn whether it is suitable for the accurate determination of aluminum. We find that accurate results can be obtained. The method should be useful in systematic applied analysis, because titanium (and also phosphorus when aluminum is in excess) can be completely precipitated under the conditions, and aluminum can thus be found by difference. In this respect the present method is superior to some others in which aluminum is precipitated in acidic medium in the presence of benzoate or succinate after reduction of ferric iron with thioglycolic acid or other reducing agent.

PROCEDURE

The solution may contain up to 0.12 g of Al_2O_3 and 0.25 g of Fe_2O_3 in a volume of 200 ml and should be only slightly acidic with hydrochloric or sulfuric acid. From 3 to 5 g of ammonium chloride should be present. Heat the solution to boiling, add small amounts of solid sodium bisulfite until ferric iron has been reduced, and boil for a few minutes to expel sulfur dioxide. Remove the beaker from the heat and add 3 ml (4 ml for Fe_2O_3 over 0.15 g) of thioglycolic acid (at least 80 per cent. strength). Avoid contact of the acid with the skin. Then add 1 : 1 ammonium hydroxide (silica-free) slowly with stirring until a slight excess is present as shown by spotting a drop of the solution on phenol red paper, or by a faint odor of ammonia. Stir in a little filter paper pulp if the amount of aluminum hydroxide is large. Allow the precipitate to settle for 5 or 10 minutes.

Decant the supernatant solution through an ashless filter paper of loose texture. Wash the precipitate by decantation with two 50 ml portions of hot

* From the M.S. Thesis of R. A. HUMMEL (present address Dow Chemical Company, Midland, Michigan).

References p. 312

wash solution (1 g ammonium chloride and 1 ml thioglycolic acid in 100 ml water made alkaline to methyl red with ammonia). Transfer the precipitate to the paper and wash with 50 to 100 ml of hot wash solution (1 g ammonium chloride, 1 ml thioglycolic acid, and 2 ml of 45 per cent. ammonium bisulfite solution in 100 ml water made alkaline to methyl red with ammonia).

If reprecipitation is necessary (see discussion below), dissolve the precipitate in 25 to 50 ml of hot 1 : 1 hydrochloric acid, dilute to 150-200 ml, boil for a few minutes, add 1 ml of thioglycolic acid, and precipitate aluminum hydroxide as before. Transfer the paper pulp from the filter to the solution, stir, allow the precipitate to settle, and filter through the original filter paper, which has been washed free of acid. Wash as before. The final washings should be colorless or very nearly so. Ignite the precipitate to aluminum oxide in a platinum crucible, observing the usual precautions required for the conversion and the weighing of the residue.

DISCUSSION

Coprecipitation of iron

The soluble iron-thioglycolic acid complex (whose composition has not been definitely established) has a tendency to be carried down by aluminum hydroxide and to remain after washing. Some representative values for coprecipitated iron are given in Table I. In these experiments, aluminum hydroxide was precipitated, filtered, and washed essentially as in the Procedure. Iron in the precipitate was determined colorimetrically with thioglycolic acid in the presence of tartrate to keep aluminum in solution. It may be concluded that as much as 40 mg of aluminum oxide can be satisfactorily separated from an equal amount of ferric oxide by a single precipitation. This conclusion was later verified by actual weighing of aluminum oxide. A reprecipitation is required if more than 40 mg of either aluminum oxide or ferric oxide is present, except that less than about 10 mg of aluminum oxide can be determined by one precipitation in the presence of as much as 0.15 g of ferric oxide. Nitrate in large amounts (5 g ammonium nitrate) did not increase the amount of iron coprecipitated; neither did calcium (0.1 g CaO), magnesium (0.1 g MgO), phosphorus (0.01 g P_2O_5), or manganese (0.005 g MnO).

Although thioglycolic acid reduces ferric iron to ferrous in acidic medium, less iron is carried down if ferric iron is reduced at the beginning with sulfite. Variation in the amount of ammonium chloride present has little effect on the quantity of iron coprecipitated.

For best results, filtration and washing should be carried through as rapidly as possible. Digestion of the aluminum precipitate for any length of time should be avoided, because decomposition of thioglycolic acid may lead to formation of hydrogen sulfide and precipitation of ferrous sulfide. Ammonium thioglycolate

References p. 312

should be present in the wash solution and, when the precipitate is washed on the paper, it is advantageous to have sulfite present also.

Determination of aluminum in the presence of iron

The results obtained in applying the method are given in Table II. Aluminum metal, 99.98 per cent. pure, served as the source of aluminum. A Meker burner with auxiliary air supply was used for igniting the aluminum precipitate. The thioglycolic acid used contained 83 per cent. of the active reagent as determined by iodimetric titration. (A check of the Al_2O_3 method in the absence of iron showed that theoretical results were obtained.)

The thioglycolic acid method provides a good separation of aluminum from moderate amounts of iron, *i.e.*, up to about 0.25 g Fe_2O_3. The method is of special value in those cases in which the usual difference method for aluminum is weakest, *i.e.*, when the amount of aluminum is small and the amount of iron is large. As expected, titanium is quantitatively precipitated under the conditions. Moreover, phosphorus is completely precipitated if aluminum is present in excess. Accordingly, when these elements have been determined in the sample, aluminum can be found by difference. The method thus has an advantage over the urea-succinate hydrolysis method[3], in which phosphorus is incompletely precipitated with aluminum, and phosphorus must be determined in the ignited aluminum oxide. On the other hand, the urea-succinate method is better suited than the present one for separating aluminum from large amounts of iron (1 to 2 g).

Aluminum is readily separated from manganese (at least in small amounts) by the thioglycolic acid method, as might be predicted from the reducing environment existing during the ammonia precipitation. The effect of such metals as copper, nickel, cobalt, and zinc was not studied.

An attempt was made to determine aluminum more specifically by precipitating it as the 8-hydroxyquinolate in the presence of hydrogen peroxide after separation from iron. Aluminum can be separated in this way from either phosphorus or titanium alone[1]. However, satisfactory results could not be obtained when titanium and phosphorus were present simultaneously. Further work may possibly lead to a workable method based on this principle.

The present method is not well suited for the simultaneous determination of iron in the same sample. Destruction of thioglycolic acid in the filtrate from the aluminum precipitation by hydrogen peroxide or sulfuric-nitric acid, followed by ammonia precipitation of ferric iron, did not yield accurate results. It is best to determine iron in a separate sample by a volumetric or photometric method. Refinement of the photometric thioglycolic acid method may allow iron to be determined with an accuracy approaching that of a volumetric or gravimetric method.

References p. 312

TABLE I

COPRECIPITATION OF IRON WITH ALUMINUM HYDROXIDE IN THE PRESENCE OF THIOGLYCOLIC ACID

Thioglycolic Acid First Pptn. ml	Thioglycolic Acid Second Pptn. ml	Fe_2O_3 Present g	Al_2O_3 Precipitated g	Fe_2O_3 in Precipitate mg
4	a	0.16	0.013	0.06
3	a	0.001	0.042	0.02
3	a	0.016	0.042	0.06
3	a	0.04	0.042	0.08
3	a	0.08	0.042	0.2
3	a	0.08	0.063	0.4
3	1	0.04	0.042	0.01
2	1	0.08	0.063	0.04
3	1	0.08	0.063	0.02
3	1	0.08	0.110	0.05
3	1	0.08[b]	0.063	0.03

a Single precipitation
b 5 ml concentrated sulfuric acid present; sulfite not used for reducing Fe(III).

TABLE II

SEPARATION OF ALUMINUM FROM IRON BY THE THIOGLYCOLIC ACID METHOD

Fe_2O_3 Present g	Al_2O_3 Taken g	Al_2O_3 Found g	Error mg
0.002	0.0020	0.0021	+0.1
0.004	0.0020	0.0018	—0.2
0.100	0.0020	0.0019	—0.1
0.040	0.0125	0.0126	+0.1
0.08	0.0125	0.0125	0.0
0.16	0.0125	0.0124[a]	—0.1
0.002	0.0313	0.0314	+0.1
0.04	0.0313	0.0315	+0.2
0.103	0.0313	0.0314[a]	+0.1
0.040	0.0408	0.0409	+0.1
0.040	0.0628	0.0628[a]	0.0
0.24	0.0628	0.0630[a]	+0.2
0.04	0.1019	0.1017[a]	—0.2
0.08	0.1019	0.1020[a]	+0.1
0.20	0.1019	0.1020[a]	+0.1
0.008[b]	0.0125	0.0126	+0.1
0.080[c]	0.0628	0.0629[a]	+0.1
0.008[d]	0.0125	0.0126	+0.1
0.008[e]	0.0628	0.0630	+0.2
0.008[f]	0.0628	0.0631	+0.3

a Double precipitation, others single
b Contained 10 mg MnO
c Contained 25 mg MnO
d Contained 15.0 mg TiO_2; Al_2O_3 found by difference
e Contained 4.8 mg P_2O_5; Al_2O_3 found by difference
f Contained 15.0 mg TiO_2 and 4.8 mg P_2O_5; Al_2O_3 found by difference

References p. 312

SUMMARY

Precipitation of aluminum by ammonia in the presence of thioglycolic acid provides an accurate method for the determination of aluminum in the presence of moderate amounts of iron (up to 0.25 g Fe_2O_3) and manganese. Titanium and phosphorus are quantitatively precipitated under the conditions, and aluminum can thus be determined by difference when they are present.

RÉSUMÉ

La précipitation de l'aluminium par l'ammoniaque, en présence d'acide thioglycolique constitue une méthode précise pour doser l'aluminium, en présence de fer (jusqu'à 0.25 g Fe_2O_3) et de manganèse. Le titane et le phosphore précipitent quantitativement; lorsqu'ils sont présents, l'aluminium peut être déterminé par différence.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine genaue Methode zur Bestimmung des Aluminiums in Gegenwart von Eisen (bis zu 0.25 g Fe_2O_3) und Mangan gründet sich auf die Fällung des Aluminiums in Gegenwart von Thioglykolsäure. Unter diesen Bedingungen werden Titan und Phosphor quantitativ gefällt, sodass, bei Vorhandensein dieser Lösungsbestandteile, das Aluminium durch Subtraktion bestimmt werden kann.

REFERENCES

1 G. E. F. LUNDELL AND H. B. KNOWLES, *Bur. Standards J. Research*, 3 (1929) 91.
2 C. MAYR AND A. GEBAUER, *Z. anal. Chem.*, 113 (1938) 200.
3 H. H. WILLARD AND N. K. TANG, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 357.

Received June 16th, 1952

THE DETECTION AND ESTIMATION OF MICRO-QUANTITIES OF ANTIMONY

by

B. FIGGIS AND N. A. GIBSON

Chemistry Dept., Sydney University, Sydney, N.S.W. (Australia)

INTRODUCTION

The quarternary arsonium iodides have already been shown to be useful for the detection and estimation of micro quantities of bismuth[1] and cadmium[2, 3] and in this paper the possibility of their use as reagents for antimony is examined.

The two most common reagents for the micro-detection of antimony, hydrogen sulphide and Rhodamine B, are unselective and insensitive. Phosphomolybdic acid[4] can detect one part of antimony in 250,000, but many oxidising agents give a similar reaction. 9-Methyl-2 : 3 : 7-trihydroxyfluorone[5] is fairly selective, and can detect one part of antimony in 5 million, but since the test is carried out in aqueous solution, coloured ions mask the reaction.

The methods available for the micro-estimation of antimony are few and subject to interference by other metals. The Iodide method[6] seems to be the most accurate; the Pyridine-Iodide[7] method is similar, but while it can be used in a lower range of concentrations, it is less accurate. The Rhodamine B method[8] is not very accurate and is subject to interference.

DISCUSSION

The arsonium iodide reagents described in this paper, since they depend on the formation of complex iodides $RSbI_4$, are subject to the usual interference by other metals when used for the micro-detection of antimony, but since an extraction technique is used the interference of many can be overcome. Triphenyl- and tri-*p*-tolylmethylarsonium iodides are more sensitive than any of the reagents quoted above except the methyltrihydroxyfluorone, and are more easily prepared than that reagent.

The use of triphenylmethylarsonium iodide as the reagent for the micro-estimation of antimony provides a method which enables the estimation to be carried out in the presence of other metals. Interference by other metals arises from two causes; firstly the formation of the precipitate of the iodide of the metal, or

References p. 318

secondly the formation of a similar coloured complex. The extraction technique eliminates the insoluble iodides, whilst the high tolerance of the method to metals of the second class permits the use of simple partial separation. Partial separations are much easier to perform and involve less risk of loss of antimony than the total separations necessary with other methods.

Several methylarylarsonium tetra-iodoantimonates(III) have been prepared in the present work, and their solubility and sensitivity correlated with their molecular weights. The solubility of the complexes in water decreased markedly with increasing molecular weight, while the solubility in organic solvents followed the reverse order, and hence the sensitivity of the reagents increased rapidly with the molecular weight.

The complexes, which separated as the dihydrates, were dark orange-red powders, of indefinite melting points between 100° and 130° C, (with decomposition). They were very readily hydrolysed, and it was necessary to prepare and recrystallise them from acid of concentration at least 2*N*.

The highest sensitivity achieved was 1μg of antimony per ml, *i.e.* 1 in 1,000,000, with triphenyl- and tri-*p*-tolylmethylarsonium iodides; of these, the first is the more readily obtainable and hence is the one suggested for the micro-estimation of antimony.

The reagent is capable of determining from 10 to 100 μg of antimony per ml with an accuracy of $\pm$ 2 %. By means of simple partial separations, this accuracy may be maintained in the presence of the commonly interfering metals, including lead, bismuth, copper, mercury, tin and arsenic.

The stability of colour of the solution of the arsonium iodoantimonate(III) in *o*-dichlorbenzene was found to be quite high, the amount of fading being about 1% in three hours and 2% in 24 hours. Initially, a high reading was obtained for the blank determination, owing to the formation of the yellow quarternary arsonium triiodide, derived from the aerial oxidation of iodide ions in the acid solution, but this was overcome by including 2 % of sodium hypophosphite in the reagents.

EXPERIMENTAL

Triphenylmethylarsonium tetraiodoantimonate(III)dihydrate

(Ph_3MeAs) $(SbI_4).2H_2O$. Triphenylmethylarsonium iodide (1.4 g) and potassium iodide (2 g) were dissolved in 2*N* hydrochloric acid (200 ml) at 70° C. To this was added slowly, with stirring, a solution of antimony trioxide (0.25 g) in 2*N* hydrochloric acid. The fine orange-red precipitate which separated was coagulated by stirring and after filtration was washed twice with cold 2*N* hydrochloric acid and air-dried at room temperature.

The compound was hydrolysed by boiling in *N*/2 hydrochloric acid and also changed in composition by washing with alcohol and standing in vacuo.

References p. 318

The compound was analysed as follows; iodine was estimated by the method of DWYER AND NYHOLM[9], antimony by the method of FAUCHON[6] after decomposition of the complex by fusion with sodium peroxide, combined arsenic and antimony was found by reduction and titration with standard potassium bromate, and the arsenic found by difference.

Calculated for $(Ph_3MeAs)(SbI_4).2H_2O$; I = 51.5 %; Sb = 12.34 %; As = 7.59%.
Found: I = 51.6 %; Sb = 12.11 %; As = 7.42 %.

Diphenyldimethylarsonium tetraiodoantimonate(III)dihydrate

Calculated for $(Ph_2Me_2As)(SbI_4).2H_2O$: I = 54.9 %; Sb + As = 21.27 %.
Found: I = 53.9 %; Sb + As = 20.81 %.

Di-p-*tolyldimethylarsonium tetraiodoantimonate(III)dihydrate*

Calculated for $(p\text{-Tolyl}_2Me_2As)(SbI_4).2H_2O$: I = 53.3 %; Sb = 12.7 8%; As = 7.97 %.
Found: I = 53.2 %; Sb = 12.99 %; As = 7.98 %.

Tri-p-*tolylmethylarsonium tetraiodoantimonate(III)dihydrate*

Calculated for $(p\text{-Tolyl}_3MeAs)(SbI_4).2H_2O$: I = 49.3 %; Sb + As = 19.11 %.
Found: I = 49.5 %; Sb + As = 19.00 %.

Due to the increasing solubility in water with decrease in molecular weight, it was not possible to prepare pure phenyl- and *p*-tolyl-trimethylarsonium tetraiodoantimonate(III)dihydrates, these complexes being always contaminated with the iodoantimonates(III) of potassium.

SENSITIVITY

Solutions used: (A) A 1 % solution of the arsonium iodide in a 2 % aqueous solution of sodium hypophosphite. (B) A 1 % solution of potassium iodide in 6*N* sulphuric acid containing 2g of sodium hypophosphite per 100 ml. A stock solution of potassium antimonyl tartrate (5,000 μg of antimony per ml) in 2*N* hydrochloric acid was made up and diluted with 2*N* hydrochloric acid as required.

Into a half inch test tube viewed against a black background and illuminated by artificial light at right angles were pipetted 1 ml each of solutions (A) and (B) and the antimony solution. Four drops of *o*-dichlorbenzene were then added and the contents shaken up. The colour developed in the organic layer was compared with that of a blank similarly prepared.

Sensitivities of the reagents tried are shown in Table I.

QUANTITATIVE PROCEDURE

In a small separating funnel put *o*-dichlorbenzene (b.p. 180° to 183° C) (5 ml) then pipette in 5 ml of antimony solution which should contain between 10 and

References p. 318

TABLE I

Reagent	Limiting concn. of Sb (μg per ml)
Ph_3MeAsI	1
Ph_2Me_2AsI	20
$PhMe_3AsI$	>1,000
p-$Tolyl_3MeAsI$	1
p-$Tolyl_2Me_2AsI$	20
p-$TolylMe_3AsI$	>1,000

100 μg of antimony per ml and be at least 2N with respect to hydrochloric acid. To this add 5 ml each of the solutions (A) and (B) quoted in the previous section. Shake out arsonium iodoantimonate(III) with the *o*-dichlorbenzene and filter through No. 2 sintered filter. Repeat the extraction twice with 5 ml of *o*-dichlorbenzene. Wash combined filtered extracts into a 25 ml graduated flask, make up to the mark, and compare with a blank solution in a "Spekker" photoabsorptiometer, using 1.0 cm cells, heat absorption filters H503 and violet spectrum filters 601. Obtain antimony content of solution by reference to a calibration curve prepared by treating a series of known solutions of antimony in the same manner as above.

TABLE II

Samples (5 ml) containing 10 to 100 μg of antimony per ml

Sb used (μg/ml)	Sb found (μg/ml) Min.	Max.	Mean Deviation (μg/ml)	Mean Deviation (%)
20.0	19.8	20.2	0.2	1.0
40.0	39.8	40.2	0.2	0.5
60.0	59.5	60.5	0.5	0.8
80.0	79.3	80.7	0.2	0.3
100.0	99.6	100.7	0.2	0.2

TABLE III

Sb taken (μg)	Sb found (μg)	% error
84	85.5	+1.8
146	145	—0.7
102	105	+3.0
190	187	—1.6

References p. 318

RESULTS

Results obtained over the whole range suggested are shown in Table II. The average mean deviation is less than 1 % and the maximum deviation rarely exceeds 2 %.

The estimation of antimony in four solutions containing random amounts of antimony was carried out and the results are shown in Table III.

INTERFERENCE

The interference caused by the presence of other ions was determined by introducing them into a standard solution of antimony containing 100 μg per ml. The results are shown in Table IV for concentrations causing a variation of 2 % of the antimony estimated.

TABLE IV

Ion	Interfering concn.	Reading too high (+) or too low (—)	x Sb Concn.
Cl^-	10 g/l	—	100
Br^-	0.2 g/l	—	2
I^-	5 g/l	+	50
NO_3^-	10 g/l	—	100
SO_4^{-2}	200 g/l	—	2,000
$Tartrate^-$	10 g/l	Unchanged	100
PO_4^{-3}	5 g/l	—	50
H^+	4 g/l	Unchanged	40
K^+	200 g/l	—	2,000
Na^+	200 g/l	—	2,000
As^{+3}	8 μg/ml	+	0.08
Bi^{+3}	8 μg/ml	+	0.08
Sn^{+2}	10 μg/ml	+	0.1
Pb^{+2}	100 μg/ml	+	1
Hg^{+2}	200 μg/ml	—	2
Cu^{+2}	5 μg/ml	+	0.05
Ag^+	1 g/l	Unchanged	10

Suggested methods of partial separation of interfering metals are; all metals except arsenic and tin by the precipitation of the sulphides from fairly strong solutions of caustic alkalis, from tin by precipitation of sulphides from concentrated oxalic acid solution and from arsenic by fractional distillation of arsenic and antimony trichlorides. Alternatively, all the above except arsenic can be separated from antimony by extraction with dithizone from a weakly ammoniacal solution containing tartrate or citrate.

References p. 318

SUMMARY

A number of quarternary arsonium iodides are examined for their suitability as reagents for the micro-detection of antimony, and one of them is recommended for the colorimetric micro-estimation of this metal. The procedure is suitable within a range of 10 to 100 μg of antimony per ml with an accuracy of about 2%. Four of the coloured antimony complexes of the type $R_4AsSbI_4.2H_2O$ have been isolated.

RÉSUMÉ

Un certain nombre d'iodures d'arsenic quaternaires ont été étudiés en vue de proposer un nouveau réactif microchimique de l'antimoine. L'un d'eux peut être recommandé pour un microdosage colorimétrique. Il permet de doser 10 à 100 μg/ml avec une précision de 2% environ. Quatre complexes de l'antimoine du type $R_4AsSbI_4.2H_2O$ ont été isolés.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf der Suche nach einem geeigneten Reagens zum mikrochemischen Nachweis von Antimon, wurde eine Reihe quaternärer Arsoniumjodide geprüft. Eines davon kann zur kolorimetrischen Mikrobestimmung empfohlen werden, wobei 10 bis 100 μg/ml mit einer Genauigkeit von 2% erfasst werden können. Vier Antimonkomplexe vom Typus $R_4AsSbI_4.2H_2O$ wurden isoliert.

REFERENCES

1 F. P. DWYER, N. A. GIBSON AND R. S. NYHOLM, *J. Proc. Roy. Soc. N.S.W.*, 78 (1944) 118.
2 F. P. DWYER, N. A. GIBSON AND R. S. NYHOLM, *ibid*, 78 (1944) 226.
3 F. P. DWYER AND N. A. GIBSON, *Analyst*, 75 (1950) 201.
4 A. I. VOGEL, *Text book of Qualitative Analysis*, Longmans, Green & Co., London, 3rd. Ed., 1945, page 174.
5 *Organic reagents for Metals*, Hopkin and Williams Ltd., London, 4th Ed., 1943, page 99.
6 L. FAUCHON, *J. Pharm. Chim.*, 25 (1937) 537.
7 S. G. CLARKE, *Analyst*, 53 (1928) 373.
8 E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience Publishers, New York, 1944, page 128.
9 F. P. DWYER AND R. S. NYHOLM, *J. Proc. Roy. Soc. N.S.W.*, 76 (1942) 129.

Received June 16th, 1952

AN APPARATUS FOR THE MICRO-DETERMINATION OF SULPHUR AND HALOGENS IN ORGANIC COMPOUNDS BY THE RAPID COMBUSTION PROCESS

by

R. BELCHER AND G. INGRAM

The University, Birmingham (England), Courtaulds Limited, Research Laboratory, Maidenhead (England)

In an earlier communication to this journal we described an apparatus for the rapid determination of carbon and hydrogen[1].

We now describe a similar apparatus for the rapid determination of sulphur and halogens, following the general design of the previous train. The main differences are that the preheater and scavenging systems, which are no longer necessary, are omitted, and a bead absorber is included in place of the horizontal outlet section of the combustion tube. The acid gases are absorbed in hydrogen peroxide. This apparatus has already been referred to briefly in a review of rapid combustion methods[2].

THE APPARATUS

The combustion train consists of a flowmeter, combustion tube, and bead absorber mounted, together with a split type furnace, on a base 40 cm long and 22 cm wide. The supports for the furnace and combustion tube are adjustable. The sample is vaporised with a Bunsen flame, the burner being mounted on an adjustable frame for its traverse along the horizontal section of the combustion tube.

The Combustion Tube

This component of the apparatus (constructed of clear quartz) has exactly the same design and dimensions as the combustion tube for the carbon and hydrogen determination[1], but the chamber outlet is shortened and terminates with a B10 cone joint bent downwards as shown in Fig. 1 at an angle of 45°. The short horizontal tube is 50-60 mm long so that only about 15 mm of its length projects from the furnace. This is important in the sulphur determination, so that sulphuric acid formed does not condense, but distils past the constriction (a) down towards the joint. The short piece of tube above the ground joint has a bore of 4-5 mm, an external diameter of 8-9 mm, and a length of 10 mm. Above the junction

References p. 323

of this tube with the short horizontal section is a wash tube, necessary for rinsing out sulphuric acid condensed on the inner surfaces of the tube situated above the joint. This is bent at a slight angle as shown, away from the furnace wall, and is closed with a ground-glass stopper, water-sealed, to prevent loss of acid vapours. The cup of the wash tube is 35 mm long and 18 mm wide, and is sealed to the apparatus by a 30 mm length of thick-walled tubing which forms the seating for the stopper. The stopper is constructed from 5 mm quartz rod and has an overall length of 80 mm. Its ground-glass surface is narrow and tapered, being 25 mm in length and 7-8 mm in diameter at its widest part. The end of the rod terminates in a Y-hook over which a spring passes to connect with glass hooks sealed to the rim of the cup, and thus presses the stopper into the joint so that water cannot flow into the apparatus during the course of a combustion. Hooks are provided above the B10 cone to secure the absorber.

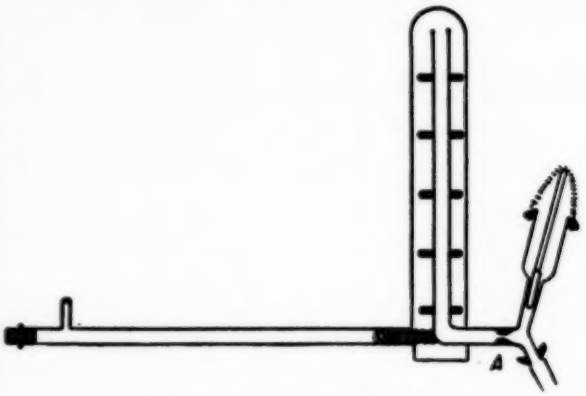


Fig. 1. Combustion tube

As in the carbon and hydrogen determination, the entrance of the vertical combustion chamber is packed with quartz wool.

The bead absorber

This part of the apparatus is constructed from borosilicate glass and has the shape shown in Fig. 2. The two limbs have a bore of 10-11 mm and a length of 120 mm. The tap situated at the base of the limbs serves to drain out the absorption solution after a combustion. Beads of borosilicate glass 3-3.5 mm in diameter are used to pack the limbs of the absorber. To one of the limbs is sealed a B10 socket joint bent outwards at 45° for connection to the exit of the combustion tube. The top of the other limb terminates with a splash bulb 30-35 mm in diameter, also provided with a filling tube 30-35 mm long and 10 mm in diameter, tapered slightly towards the bulb.

Fig. 2. Bead absorber

Oxygen supply

Oxygen for the combustion is drawn direct from a cylinder and metered down with a needle valve. The gas is further

References p. 323

controlled with a PREGL pressure regulator, then with a precision screw clip, and finally with the capillary of a flowmeter to give a flow of 50 ml per minute. The flowmeter is similar to that described in the carbon and hydrogen determination. The meter is fixed to an upright panel screwed to the base of the apparatus.

The furnace

The furnace used for maintaining the vertical combustion chamber at 900° C is similar to the one described previously[1]. It is supported vertically by means of a heavy clamp and screw fixed to the rear wall of the back half of the furnace (see plan, Fig. 3), which engages with a heavy retort rod fixed to the base of the apparatus and allows the furnace to be moved up or down. The front movable part of the furnace is supported by a plate of heavy gauge metal fixed to the base of the back half of the furnace. The two halves are clamped together with clips. The furnace is positioned so that its base is 30 cm from the base of the apparatus to enable the absorber to be attached and removed easily from the combustion tube.

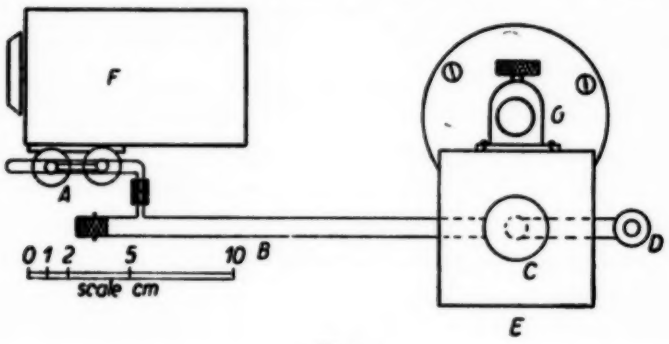


Fig. 3.

A flowmeter
B vaporization section of combustion tube
C combustion chamber
D wash tube
E vertical furnace
F "Simmerstat" control for furnace
G clamp for supporting furnace

The combustion burner

This is a similar pattern to that described in the carbon and hydrogen apparatus. It is mounted on an adjustable frame with a similar arrangement for its movement underneath the horizontal vaporizing section of the combustion tube.

Assembly

The components are arranged on the base as shown in the plan diagram (Fig. 3). The base plate, 40 × 22 cm, is 7 mm thick heat-resisting material raised from the bench with rubber pads fixed to the four corners. The "Simmerstat" control for the furnace is housed with a pilot light in a metal box fixed behind the flowmeter panel. Rubber tubing is used for connecting the flowmeter to the pressure regulator and to the side-arm of the combustion tube.

References p. 323

PROCEDURE

The clean glass parts of the apparatus are assembled and oxygen passed through until the furnace has reached its working temperature of 900° C. The bead absorber is charged with 2 ml of hydrogen peroxide solution (45 ml of 30 vol. M.A.R. and 55 ml of distilled water). The absorber is tilted to cover the beads completely with absorbent and then attached to the outlet of the combustion tube. The ground joint is sealed with a little water and secured with springs. Next, a little water is run into the cup of the wash tube, then the stopper is raised slightly to moisten its ground surfaces, afterwards securing it with a spring. The sample is then introduced and the combustion carried out as described in the determination of carbon and hydrogen.

In the sulphur determination when combustion is complete, sulphuric acid condensed in the outlet of the combustion tube is rinsed down with water from the cup into the absorber. Two washings are usually sufficient. One washing is sufficient after a halogen combustion. During this operation the oxygen flow is turned off and the stopper closing the mouth of the vaporising tube is removed. The rod stopper inserted in the wash tube is then raised and water in the cup allowed to drain slowly into the absorber. If this is done carefully none of the wash liquid will run into the hot part of the combustion chamber outlet. After the second rinsing, the cup and combustion tube stoppers are inserted, and oxygen at a low pressure, 4-6 ml per minute, passed for a few seconds through the apparatus. This operation removes wash liquid caught up in the narrow tube between the wash tube and the tip of the B10 cone joint. The absorber is then detached as follows: With the oxygen turned off, the springs are removed, and the absorber eased downwards slightly until the top of the socket joint is half way up the cone. The latter is now rinsed with a few drops of water into the absorber, which is moved away and its contents washed out for determination of the acid products collected.

METHOD OF COMPLETING THE DETERMINATIONS

Sulphur

1. *In compounds containing C, H, O, S.* The acid solution is titrated with standard 0.01 *N* alkali using screened methyl red — methylene blue indicator solution.

2. *In compounds containing C, H, O, S. and Cl or Br.* The total acidity is determined as above. Then the halogen concentration is estimated by adding a neutral solution of mercuric oxycyanide and titrating the liberated alkali[3].

As an alternative to the mercuric oxycyanide method, the halide (Cl^- or Br^-) may be titrated with 0.01 *N* silver nitrate solution potentiometrically, using a Mullard "Magic Eye" potentiometer and the electrode system of HASLAM AND SOPPETT[4].

References p. 323

3. *In compounds containing C, H, O, S and N.* Although several titrimetric finishes are available the gravimetric method is preferred when the greatest possible accuracy is desired.

Halogens

1. *Chlorine or bromine containing compounds.* Alkalimetric titration using the screened indicator, or potentiometrically with 0.01 *N* silver nitrate solution.

2. *Chlorine or bromine in presence of nitrogen.* After destroying excess H_2O_2 as below, the solution is neutralised with alkali, and the halide determined by the mercuric oxycyanide method; or potentiometrically with 0.01 *N* silver nitrate solution.

3. *Bromine* in presence of other acid-forming ions apart from I^- is determined by VAN DER MEULEN's[5] iodometric method of oxidation to bromate with sodium hypochlorite, following the method outlined by ALICINO and co-authors[6].

Hydrogen peroxide is destroyed rapidly and completely by means of platinum black deposited electrolytically on the surfaces of a square inch of platinum foil. For this the bromide solution is just warmed and the coated platinum foil immersed, fused to a glass rod. The reduction is finished when no more oxygen is evolved.

4. *Iodine.* In this case the halogen is absorbed in 1 *N* alkali and determined by LEIPERT's iodometric method[7].

SUMMARY

An apparatus is described for the determination of sulphur and halogens in organic compounds by the rapid combustion process. The unit is compact and requires little bench space. Suitable methods for completing the determinations are suggested, which, combined with the rapid combustion technique, allow the element to be estimated with greater rapidity.

RÉSUMÉ

On décrit un appareil pour le dosage du soufre et des halogènes dans les composés organiques, par combustion. L'encombrement de cet appareil est réduit au minimum. Des méthodes rapides sont proposées pour terminer les dosages.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben einen Apparat zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Verbindungen nach der Verbrennungsmethode. Die Anordnung der Apparatur ist kompakt und der benötigte Raum gering. Geeignete Methoden zur raschen Beendigung der Bestimmungen werden vorgeschlagen.

REFERENCES

1 R. BELCHER AND G. INGRAM, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 118.
2 G. INGRAM, *Mikrochemie*, 36-37 (1951) 690.
3 D. T. GIBSON AND T. H. CAULFIELD, *Analyst*, 60 (1935) 522.
4 J. HASLAM AND W. W. SOPPETT, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67 (1948) 33.
5 J. H. VAN DER MEULEN, *Chem. Weekblad*, 28 (1931) 238; 31 (1934) 558.
6 J. F. ALICINO, A. CRICKENBERGER AND B. REYNOLDS, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 625.
7 TH. LEIPERT, *Mikrochem. Acta*, 3 (1938) 73, 147.

Received June 7th, 1952

THE DETERMINATION OF IRON IN DELUSTRED RAYON

by

E. G. BROWN AND T. J. HAYES

British Enka Limited, Liverpool (England)

During a research investigation the need arose for the accurate determination of small quantities of iron in delustred viscose rayon. Rayon is usually delustred with titanium dioxide and thus the problem resolved itself essentially into the analysis of titania for iron, after the destruction of organic matter by dry ashing. Reference to the literature showed that methods using the potassium thiocyanate procedure[1,2,3,4] have been used for this determination, whilst a private communication[5] from British Titan Products Co.Ltd. gives an outline of a method using thioglycollic acid. NACHTRIEB and co-workers[6] utilised a spectrochemical technique. In the analysis of titanium metal for iron, CORBETT[7] applied a modified ammonium thiocyanate method. No methods have been published for the determination of iron in delustred rayon but RIDGE[8] and his colleagues used a volumetric procedure using potassium dichromate and diphenylamine for iron in lustre rayon yarn. As we in general prefer the method using 1,10-phenanthroline[9,12] for the determinations of traces of iron, it was decided to attempt to apply this method for the purpose in hand.

FORTUNE AND MELLON[9], in a comprehensive study of interfering elements in the method, do not mention the effect of titanium, neither do other investigators[10,11]. Accordingly the effect of titanium(IV) on the 1,10-phenanthroline procedure was studied.

Preliminary Work

Initially iron(III) was reduced to iron(II) using hydroquinone, and the titanium was kept in solution using ammonium citrate, as recommended by SANDELL[12] and BANDEMER[11] for aluminium. It was found that in the presence of sulphuric acid a brown coloration was given on adding hydroquinone to the titanium solution. This colour formation was not obviated by the dropwise addition of reducing agent and as a solution free from titanium did not give a colour, it was concluded that it was due to complex formation between titanium(IV) and hydroquinone in sulphuric acid solution, as quoted by SANDELL[12]. The colour became extremely

References p. 329

weak on dilution with water but the use of hydroxylamine hydrochloride as reducing agent, together with ammonium tartrate as complexing agent, gave rise to no such complications and was accordingly standardised for further use.

METHOD

Reagents

Standard iron solution. Dissolve 0.3511 g of AnalaR ferrous ammonium sulphate in 100 ml of distilled water. Add 5 ml diluted sulphuric acid (1 + 5) and then titrate with 0.1 *N* potassium permanganate solution till the first permanent pink colour is obtained. Make up to 1000 ml with distilled water. 1 ml of this solution = 0.05 mg iron.

1,10-*phenanthroline solution.* 0.25 % w/v in water. Dissolve the mono-hydrate by warming and keep in the dark in a stoppered bottle. Discard if it becomes pink.

Hydroxylamine hydrochloride (AnalaR)	10 % w/v solution in water.
Ammonium tartrate (AnalaR)	25 % w/v solution in water.
Sodium acetate (AnalaR)	10 % w/v solution in water.
Sulphuric acid (AnalaR)	sp. gr. 1.84.
Diluted ammonium hydroxide solution (AnalaR)	1 + 1

Preparation of calibration curves

a) Take aliquots of iron solution, covering the range 0-0.15 mg iron, add 2 ml 1,10-phenanthroline and 1 ml hydroxylamine hydrochloride to each. Adjust the pH to 4.0 with a few drops of sodium acetate solution, using congo red paper as internal indicator. Leave one hour slightly above 20° C, then make up to 25 ml in a series of standard flasks, adjusting to 20° before final dilution. Measure the absorption of these solutions on the Spekker Absorptiometer, Model H560, using Ilford Spectrum Green No. 604 Filters, Calorex Heat-resisting Filters and both 1 cm and 2 cm cells. Plot the results as a calibration graph, after running through a blank determination on the reagents and making allowance for the iron contained in them. For 1 cm cells, the range 0-0.15 mg iron is covered; for 2 cm cells, the range 0-0.08 is covered.

b) Prepare a similar curve covering the range 0-0.30 mg iron, by taking suitable iron aliquots, adding 4 ml 1,10-phenanthroline solution and 2 ml hydroxylamine solution to each and finally making up to 50 ml. Measure the absorption using 1 cm cells.

The curves show a slight divergence from BEER's Law, at the higher concentrations. A tungsten-filament lamp was used as light source.

Procedure

Weigh a suitable quantity of rayon yarn into a platinum dish (usually 5 g) and carefully ash the material at a low temperature, taking care to avoid loss

References p. 329

of the ash by draughts. Finally ignite till all organic matter has disappeared. Cool, carefully transfer the titanium dioxide residue to a 30 ml beaker with the aid of a little water, add 2 ml sulphuric acid and 1 g ammonium sulphate and heat strongly to fuming, till a clear yellow solution is obtained. Cool, dilute with 2-3 ml water and add 2 ml ammonium tartrate solution. Then add 2 ml 1,10-phenanthroline solution, 1 ml hydroxylamine hydrochloride and adjust the pH to 4.0, using diluted ammonia solution, 1 + 1, from a burette. Cool during this addition and use Congo red paper as internal indicator. Leave for 1 hour above 20° C, then make up to 25 ml and measure the absorption as detailed above. Carry out a blank determination on the reagents. If the solution is finally made up to 50 ml the quantities of reagents used must be doubled, as detailed in the calibration procedure.

The above quantities are suitable for about 0.05 g titanium dioxide. If a greater weight of yarn is originally taken and thus a larger amount of oxide is produced, the reagent quantities must be increased proportionally.

Calculate the iron as p.p.m. on dry cellulose, as determined by a moisture determination on the original yarn, by oven drying at 100-105° C.

DISCUSSION OF THE METHOD

Effect of titanium(IV) on colour development

To test the effect of titanium(IV) on colour development in the 1,10-phenanthroline method, a standard titanium solution was made by heating 1 g of pure titanium dioxide with 40 ml of sulphuric acid (sp. gr. 1.84) and 20 g ammonium sulphate till dissolved and finally making up to 200 ml. 10 ml of this solution = 0.05 g titanium dioxide. Aliquots of standard iron were added to 10 ml lots of this solution and analysis for iron recovery then done as detailed above, making up finally to 50 ml. A blank determination was also made. Satisfactory recovery of iron was found (Table I), after making allowance for the iron found by the blank determination.

Effect of complexing agent and reductant

Initially calibration curves were made using hydroquinone as the reducing agent. It was established that exactly the same curves were obtained using hydroxylamine hydrochloride as reducing agent. Similarly, the effect of tartrate as complexing agent for titanium(IV) on colour development was tested by taking known aliquots of standard iron solution and developing the iron(II) 1,10-phenanthroline complex in the presence of tartrate. The maximum amount of ammonium tartrate used was 29,000 p.p.m., this concentration did not interfere. MELLON[9] quotes 500 p.p.m. of tartrate ion as not interfering. Typical results are shown in Table II.

References p. 329

TABLE I

1,10-PHENANTHROLINE METHOD IN PRESENCE OF Ti(IV)
(0.05 g TiO_2 in 50 ml *i.e.* 1,000 p.p.m.)

Iron, mg	
Added	Found
0.025	0.025
0.050	0.053
0.075	0.075
0.100	0.102
0.150	0.151
0.200	0.200
0.250	0.252

The blank determination was equivalent to 0.009 mg and 0.007 mg determined on two separate lots of standard titanium solution.

TABLE II

EFFECT OF COMPLEXING AGENT AND REDUCTANT ON COLOUR DEVELOPMENT

Series A	0.075 mg iron in 25 ml Reagent present	Spekker Drum reading
1)	Hydroquinone 1 ml	0.495
2)	Hydroxylamine hydrochloride 1 ml	0.500
3)	Hydroxylamine hydrochloride 1 ml + ammonium tartrate 2 ml 10% (i.e. 8,000 p.p.m.)	0.495
4)	Hydroxylamine hydrochloride 1 ml + ammonium tartrate 2 ml 25% (i.e. 20,000 p.p.m.)	0.495
Series B	0.150 mg iron in 50 ml	
1)	Hydroquinone 2 ml	0.500
2)	Hydroxylamine hydrochloride 2 ml + ammonium tartrate 2 ml 25% (i.e. 10,000 p.p.m.)	0.500

TABLE III

EFFECT OF ORDER OF ADDITION OF REAGENTS ON COLOUR DEVELOPMENT
0.15 mg Fe in 50 ml

	Order of addition of reagents	Drum reading
1)	Tartrate + 1,10-phenanthroline + hydroxylamine hydrochloride	0.500
2)	1,10-phenanthroline + hydroxylamine hydrochloride + tartrate	0.500

References p. 329

Effect of order of addition of reagents

BANDEMER AND SCHAIBLE[11] have shown that using a combination of citrate and hydroquinone, it is necessary to add reagents in the order; 1,10-phenanthroline, hydroquinone, ammonium citrate. It was found that under the conditions specified above, the order of addition of the reagents had no effect on the final drum readings. It is thus recommended that ammonium tartrate be added first, in order to avoid any possibility of precipitation of titanium hydroxide on addition of ammonia. Typical results are shown in Table III.

Effect of titanium concentration and sulphate concentration

The largest concentration of titanium tested was the equivalent of 0.1 g of oxide in 50 ml, *i.e.* 2,000 p.p.m. of titanium dioxide. This had no effect on the drum reading. Similarly a blank determination carried out to see if the substantial amount of sulphate ion present (of the order of 875,000 p.p.m. sulphate ion) showed no interference. SANDELL[12] states that sulphate does not interfere, at least in moderate amounts.

Scope of the Method

The above method is valid for amounts of titanium dioxide up to 0.1 g. Normally about 5 g of conditioned rayon yarn is taken for ashing; this gives about 0.045-0.050 g of titanium dioxide, but if necessary up to about 10 g may be ashed. The iron content of rayon yarn varies widely; RIDGE and co-workers[8] quote figures in lustre viscose rayon ranging from about 7 to 40 p.p.m., based on dry cellulose. Using the equivalent of 5 g of dry cellulose, the above method is valid for amounts of iron in the range 0 to 50 p.p.m. For special cases, *e.g.* iron stains, the initial amount of yarn taken may be decreased.

Conclusions

It is thus concluded that iron may be determined satisfactorily in the presence of titanium(IV) and tartrate, over the range 0-0.25 mg of iron, using the 1,10-phenanthroline procedure. The method could also probably be adapted to the determination of traces of iron in pure titanium dioxide pigment.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to thank British Titan Products Co. Ltd., who supplied the pure titanium dioxide used in the investigation. Thanks are also due to Mr. E. STONE, Research and Development Manager, British Enka Ltd., and to the Directors of British Enka Ltd. for permission to publish this communication.

References p. 329

SUMMARY

A method for the determination of iron in delustred viscose rayon is described, depending on the use of the 1,10-phenanthroline procedure in the presence of titanium(IV) and ammonium tartrate. The procedure is suitable for amounts of iron in the range 0-0.25 mg.

RÉSUMÉ

Une méthode est décrite pour le dosage du fer dans la rayonne viscose délustrée. On utilise le procédé à la 1,10-phénanthroline en présence de titane(IV) et de tartrate d'ammonium. Cette méthode convient pour des quantités de fer de 0-0.25 mg.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur Bestimmung von Eisen in mattierter Viskose-Kunstseide wird beschrieben. Man verwendet1, 10-Phenanthrolin in Gegenwart von Titan(IV) und Ammoniumtartrat. Das Verfahren ist zur Bestimmung von Eisenmengen im Bereich 0-0.25 mg geeignet.

REFERENCES

1 Anon., *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, 1 (1924) 443.
2 W. M. THORNTON, Jr., *Titanium*, Am. Chem. Soc. Monograph Series No. 33, N.Y. Chemical Catalogue Co., 1927.
3 K. HEISE, *Farbe u. Lack*, (1931) 464.
4 M. KASTNER AND H. PROBST, *Congr. Chim ind. Compt. rend., 18me Congr. Nancy*, (1938) 876.
5 F. R. WILLIAMS, Private Communication.
6 N. H. NACHTRIEB, D. H. JOHNSON AND K. S. DROSS, *Ind. Eng. Chem., Anal Ed.*, 15 (1943) 734.
7 J. A. CORBETT, *Analyst*, 75 (1950) 475.
8 B. P. RIDGE, M. CORNER AND H. S. CLIFF, *J. Text. Inst.*, 24 (1933) 293T.
9 W. B. FORTUNE AND M. G. MELLON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 60.
10 L. G. SAYWELL AND B. B. CUNNINGHAM, *Ibid.*, 9 (1937) 67.
11 S. L. BANDEMER AND P. J. SCHAIBLE, *Ibid.*, 16 (1944) 317.
12 E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 2nd Edition. Interscience Publishers Inc. New York and London. 1950 pp. 375 - 378.
13 *Ibid.* p. 587.

Received May 23rd, 1952

DÉTERMINATION DE L'ION CHLORHYDRIQUE DANS DE L'EAU CONDENSÉE

par

G. B. SMIT

Laboratoire chimique de la N.V. tot Keuring van Electrotechnische Materialen, Arnhem (Pays-Bas)

INTRODUCTION

Par suite de l'augmentation continuelle de la pression des chaudières, les exigences posées à l'eau d'alimentation croissent également. Par conséquent il faut des méthodes d'examen de cette eau de plus en plus exactes. On a donc aussi besoin d'une méthode pour la détermination exacte de l'ion chlorhydrique.

Il y a une autre cause encore de la grande importance de pouvoir disposer d'une telle méthode. La détermination de l'humidité de vapeur est fondée souvent sur le dosage de la conductivité de l'eau condensée, ce qui réduit cette détermination à une comparaison de l'ensemble des concentrations des sels dissous dans l'eau condensée et dans l'eau de chaudière ou d'évaporateur. Pour pouvoir effectuer ceci, il faut que la proportion des concentrations des constituants divers de l'eau de chaudière soit conservée, en cas d'entraînement des gouttelettes par la vapeur. Cette condition n'est pas remplie en présence du dioxyde de carbone et de l'ammoniaque, tous les deux volatils, ce qui produit des complications embarrassantes. Ces complications sont évitées en comparant la concentration dans l'eau condensée et l'eau de chaudière d'un constituant non-volatil seulement. Or, une méthode exacte à déterminer l'ion chlorhydrique rendrait à cet effet également de bons services.

Pour le dosage usuel de l'ion chlorhydrique, selon MOHR, on emploie le principe de la précipitation fractionnée pour reconnaître la fin de la titration. La formation du chromate d'argent ne peut produire une nuance rouge brunâtre dans la solution titrée qu'après précipitation à peu près complète du chlorure présent.

On observe une diminution considérable de la précision relative en cas d'analyse de quantités plus petites; de plus, la subtilité du changement de couleur à la fin de la titration exerce également une influence défavorable sur la précision.

DUBSKY ET TRTILEK[1] fondent la détermination sur le fait que le chlorure mercurique n'est presque pas ionisé. Ils ajoutent une solution de nitrate mercurique à la solution contenant le chlorure, et indiquent l'excès avec la diphénylcarbazone (coloration violette très intense).

Bibliographie p. 337

Cette détermination rencontre des difficultés. Le changement de couleur est lent par suite d'une coloration gênante bleue, paraissant déjà avant la fin stoechiométrique. Et de plus, en certaines régions de pH et pour certaines concentrations de l'indicateur, la précision de la détermination est insuffisante.

ROBERTS[2] a constaté que le pH doit être bas; il a employé le bleu de bromophénol comme indicateur, sa couleur acide ne gênant pas le virage de la diphényl carbazone.

CLARKE[3] a trouvé que la présence du bleu de bromophénol a même l'avantage de masquer la couleur bleue prématurée. Il a examiné également le pH optimal de la détermination; la région de 3.0-3.6 semblait la plus favorable. Il a choisi un pH de 3.3, obtenu en neutralisant au pH 3.5-3.6 (bleu de bromophénol) — et en ajoutant 1 ml HNO_3 0.05 *N*, ce qui réduit le pH à 3.3.

RECHERCHES

a. *Réactif*

CLARKE utilise comme réactif une solution de nitrate mercurique 0.025 *N*. En dissolvant simplement du nitrate mercurique dans l'eau distillée, un trouble faiblement rouge d'oxyde mercurique ou de nitrate basique de mercure se produit. En ajoutant un peu d'acide nitrique, le trouble disparaît, mais si la quantité d'acide ajoutée est quelconque, la solution obtenue ne donne pas de bons résultats, le pH de la solution titrée diminuant alors fortement pendant la titration.

On ajoute alors après l'acide nitrique un peu de NaOH pour faire monter le pH de la solution aussi haut que possible sans faire reparaître le trouble. Le pH de la solution sera alors 2.1. Avec cette solution, le pH de la solution à titrer diminue aussi, mais ne descend pas au-dessous de 3. Ainsi, les résultats sont exacts; non seulement les concentrations des solutions d'étalonnage, mais également la teneur en chlorure de l'eau de chaudière (dosée par la méthode de MOHR).

	Cl^- mg/l présent	Cl^- mg/l selon CLARKE	Cl^- mg/l selon MOHR
Solutions de teneurs connues	100	101	
	50	50	
	20	19	
	2	1.95	
	1	1.00	
Eau de chaudière „A"		675	671
Eau de chaudière „B"		3484-3499	3510

b. *Limite de la concentration*

En surveillant le pH du réactif, le procédé de détermination indiqué par CLARKE n'offre plus de difficultés.

Cependant, on observe que le virage est plus net pour des solutions diluées. Il est possible d'établir une explication chimico-mathématique de ce phénomène,

Bibliographie p. 337

en réalisant ce qui se passe pendant une titration. On peut représenter un tel calcul à l'aide d'une figure schématique, qu'on obtient en faisant une abaque de la concentration du composé coloré, diphénylcarbazone-mercure(II) et le nombre de ml ou de milligrammes-ions de Hg^{+2} ajouté (voir Fig. 1).

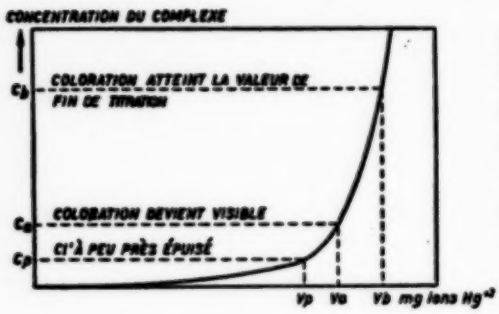


Fig. 1

Représentation schématique de la concentration du composé diphénylcarbazone-mercure(II) pendant la titration de l'ion chlorhydrique.

Si la quantité de la solution mercurique dépasse la valeur V_p, où le chlorure en solution est à peu près épuisé, la concentration c du complexe peut augmenter notablement. Si V_a ml Hg^{+2} sont ajoutés, la concentration augmente jusqu'à une valeur c_a, perceptible à l'œil; à la valeur c_b, la coloration a atteint l'intensité où on finit la titration.

On peut montrer la probabilité d'une relation entre la différence $V_b - V_a$ et la concentration initiale de l'ion chlorhydrique comme suit:

Les symboles suivants sont employés:

a = concentration initiale de l'ion chlorhydrique
c_a = concentration du complexe visible
c_b = concentration du complexe quand on finit la titration
Cl_a, Cl_b = concentration de l'ion chlorhydrique, corrélatif à c_a, c_b
Hg_a, Hg_b = concentration de l'ion mercurique, corrélatif à c_a, c_b
$[HgCl_2]_a$, $[HgCl_2]_b$ = concentration du chlorure mercurique non-dissocié, corrélatif à c_a, c_b.

Il s'agit de trouver une relation

$$V_b - V_a = f(a).$$

On peut tirer des relations:

$$\frac{Hg_a \cdot Cl_a^2}{[HgCl_2]_a} = \frac{Hg_b \cdot Cl_b^2}{[HgCl_2]_b} = k \quad \ldots\ldots\ldots \text{(1 \& 2)}$$

$$2\,[HgCl_2]_a + Cl_a = 2\,[HgCl_2]_b + Cl_b = a \quad \ldots\ldots\ldots \text{(3 \& 4)}$$

$$\left.\begin{aligned} c_a + [HgCl_2]_a + Hg_a &= V_a \\ c_b + [HgCl_2]_b + Hg_b &= V_b \end{aligned}\right\} \; V_b - V_a =$$

$$= c_b - c_a + Hg_b - Hg_a + [HgCl_2]_b - [HgCl_2]_a \quad \ldots\ldots\ldots \text{(5)}$$

Bibliographie p. 337

Soustrayant (3) de (4) on a pour (5)

$$V_b - V_a = c_b - c_a + Hg_b - Hg_a + {}^1/_2(Cl_a - Cl_b).$$

Eliminant $(HgCl_2)_a$ et $(HgCl_2)_b$ de (1) + (3) et (2) + (4) respectivement, on peut calculer pour Cl_a et Cl_b:

$$Cl_a = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{8aHg_a}{k}}}{\frac{4\ Hg_a}{k}}$$

$$Cl_b = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{8aHg_b}{k}}}{\frac{4\ Hg_b}{k}}$$

k est de l'ordre de $10^{-14.4}$, $a = 10^{-4}$ et $Hg^{+2} = 10^{-8} - 10^{-9}$, le terme $\frac{8aHg}{k}$ dépasse donc considérablement l'unité, de sorte qu'on peut substituer les expressions pour Cl_a et Cl_b par:

$$Cl_a = \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{\frac{2\ Hg_a}{k}}} \text{ et } Cl_b = \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{\frac{2\ Hg_b}{k}}}.$$

Hg_a et Hg_b (concentrations c_a et c_b du complexe coloré), ont toujours la même valeur indépendante de la valeur de a. Alors

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{2\ Hg_a}{k}}} = p \text{ et } \frac{1}{\sqrt{\frac{2\ Hg_b}{k}}} = q \text{ sont constants.}$$

$$V_b - V_a = c_b - c_a + Hg_b - Hg_a + \tfrac{1}{2}(p - q)\sqrt{a}$$

$$V_b - V_a = r + s\sqrt{a}$$

$V_b - V_a$, mesure de la distinction de la fin de titration, diminue donc en cas de décroissance de la concentration initiale de l'ion chlorhydrique. Il devrait donc être possible de déterminer des concentrations plus basses que celles utilisées par CLARKE, avec une solution mercurique plus diluée.

c. *Anomalie des faibles concentrations*

En utilisant une solution de $Hg(NO_3)_2$ 0.01 N, il est en effet possible de déterminer des concentrations de l'ion chlorhydrique beaucoup plus faibles que celles

mesurées par CLARKE sans perte de distinction du virage. Cependant on constate que la proportionnalité entre la quantité de nitrate mercurique et la teneur en chlorure n'est pas maintenue à des faibles concentrations. Cette relation est montrée dans le tableau suivant et dans la Fig. 2.

mg aeq $Hg(NO_3)_2$ × 1000	Cl^- présent mg/l *
14.22-14.06	5
5.61	2
2.835-2.81	1
1.94	0.7
1.52	0.5
1.26	0.3
1.10-1.10	0.2
0.84-0.845	0.1
0.735	0.085
0.58	0.07
0.47	0.05

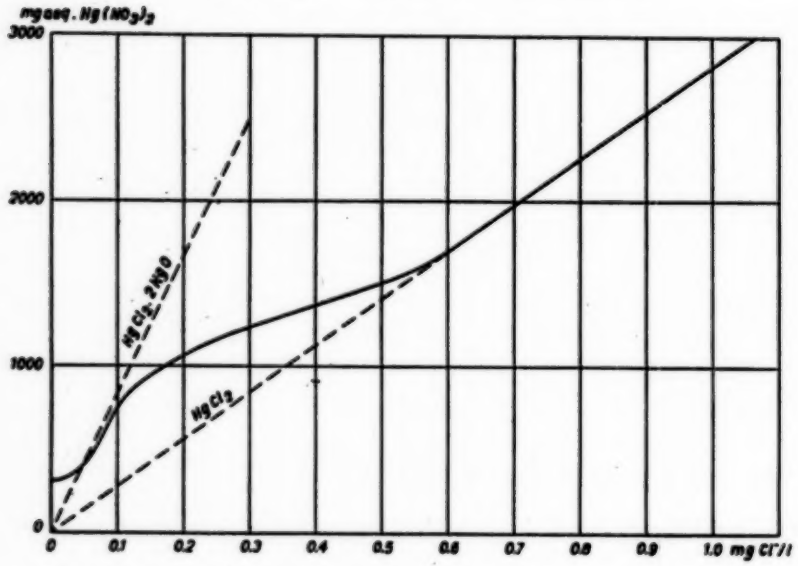


Fig. 2
Consommation de nitrate mercurique par des faibles concentrations d'ion chlorhydrique.

La partie initiale de la courbe est très remarquable. La partie entre 0.06 et 0.11 mg Cl^- par litre montre même une inclinaison plus forte que celle au-dessus de 0.65 mg/l. Cette dernière se rapportant à la réaction

* Il faut ajouter aux chiffres de cette colonne un montant de 0.012 mg/l comme blanc.

Bibliographie p. 337

$$Hg^{+2} + 2\ Cl^{-} \rightarrow HgCl_2$$

dans la partie plus inclinée, mentionnée ci-dessus, un ion chlorhydrique correspond évidemment à plus qu'un demi-ion Hg^{+2}. On pourrait attribuer ceci à la formation d'un composé dont le rapport Hg : Cl est plus grand que pour $HgCl_2$. Cette supposition est d'autant plus probable que cette partie de la courbe se laisse allonger jusqu'au point d'origine du graphique. On pourrait supposer la formation d'un composé hydroxylé, quoique cette formation puisse sembler un peu inattendue, en raison du milieu acide de la titration.

Dans la littérature[5] on trouve neuf composés p $HgCl_2$. q HgO:

p	2	1	2	4	1	1	1	1	1
q	1	1	3	7	2	3	4	5	6

Et plusieurs de ces composés paraissent sous formes isomères.

Les composés établis, sauf $HgCl_2.2HgO$ et $HgCl_2.4HgO$, ne sont que mentionnés dans la littérature antérieure; leur existence est donc quelque peu douteuse.

Schoch[6] fait observer qu'il existe deux modifications de $HgCl_2.2HgO$, l'une peut se former en milieu alcalin, l'autre en milieu acide.

En comparant l'inclinaison de la courbe entre 0.06 et 0.11 mg/l et celle de la formation de $HgCl_2$, la première correspond à la formule $HgCl_2.2HgO$. La formation de ce composé n'est donc pas exclue comme cause de la forme remarquable de la partie initiale de la courbe.

La partie la plus inclinée de la courbe ne coïncide pas exactement avec la courbe théorique du composé $HgCl_2.2HgO$. Probablement il faudra admettre un blanc plus bas que celui déterminé pour pouvoir tirer la courbe d'étalonnage. Cette détermination n'est pas facile: il est nécessaire d'évaporer un grand nombre de litres d'eau (préparée par redistillation d'eau distillée) jusqu'à l'obtention d'une concentration de chlorure suffisante pour pouvoir la mesurer, et il est très douteux qu'aucun chlorure ne passe de l'espace ambiant dans l'eau évaporante pendant l'évaporation prolongée, empêchant une détermination exacte de l'essai à blanc.

d. *Influence d'ammoniaque et de l'acide carbonique*

La méthode développée ci-dessus peut être appliquée pour le dosage de l'humidité de vapeur si l'ammoniaque et l'acide carbonique (causant des difficultés lors de la détermination de la conductivité), ne gênent pas la titration avec le nitrate mercurique.

Bibliographie p. 337

Une perturbation par l'acide carbonique, sous forme d'acide libre au pH de la titration, est absolument inacceptable.

L'influence de l'ammoniaque a été examinée; une quantité de 48 mg NH_4NO_3 par litre a été ajoutée à trois échantillons d'eau avec des teneurs différentes en chlorure. La consommation de solution de nitrate mercurique est la suivante.

ml $Hg(NO_3)_2$ NH_4NO_3 absent	ml $Hg(NO_3)_2$ NH_4NO_3 présent
0.055	0.055
0.120	0.125
0.205	0.210

La présence de l'ammonium n'influence pas les résultats, ce qui peut être attribué probablement au pH bas pendant la titration, empêchant la formation des composés amino-mercuriques.

MÉTHODE

a. *Réactifs*

1. Solution combinée de diphénylcarbazone — bleu de bromophénol. 0.5 g de diphénylcarbazone p.a. et 50 mg de bleu de bromophénol p.a. sont dissous dans 100 ml d'alcool à 96 %. La solution est conservée dans un flacon de verre brun.

2. Acide nitrique 0.05 *N*.

3. Solution de nitrate mercurique 0.01 *N*. 1.67 g $Hg(NO_3)_2$. 0.5 aq sont dissous dans 750 ml environ d'eau distillée, à laquelle on ajoute une quantité d'acide nitrique suffisante pour obtenir une solution claire. Puis on ajuste le pH en versant goutte à goutte d'abord avec NaOH 2*N*, ensuite avec NaOH 0.1 *N* (s'arrêter juste avant le début de précipitation). Le pH de la solution est alors 2.0—2.2. La solution est diluée à un volume de 1 l avec de l'eau distillée et titrée par une solution de chlorure de titre connu.

b. *Procédé*

100 ml de l'eau à examiner additionnés de sept gouttes d'indicateur sont versés dans une capsule ronde en porcelaine d'un diamètre de 10 cm. Ensuite, on ajoute goutte à goutte HNO_3 0.05 *N* précisément jusqu'à virage du bleu au jaune. Puis on ajoute encore 1 ml HNO_3 0.05 *N*. On effectue ensuite la titration avec le nitrate mercurique 0.01 *N* jusqu'à ce que la coloration jaune passe au violet stable. La quantité en ml de solution 0.01 *N*, multipliée par 3.55, donne la concentration de l'ion chlorhydrique en mg/l, si la quantité de solution de nitrate mercurique dépasse 0.3 ml. Sinon, la teneur en chlorure est donnée par le graphique (Fig. 2).

Bibliographie p. 337

RÉSUMÉ

La titration de l'ion chlorhydrique avec Hg^{+2} selon CLARKE permet le dosage de concentrations plus faibles que la détermination habituelle selon MOHR. La meilleure distinction du virage à des concentrations plus faibles, et l'emploi d'une solution de Hg^{+2} plus diluée permettent un abaissement de la limite du dosage à 0.05 mg/l de chlorure en utilisant une courbe d'étalonnage, dont on peut attribuer la forme remarquable peut-être à la formation de $HgCl_2.2HgO$. Cette sensibilité permet la détermination nette des chlorures dans de l'eau condensée des chaudières et également de l'humidité de vapeur.

SUMMARY

The titration of chloride with Hg^{+2} according to CLARKE allows the determination of lower concentrations as was possible according to MOHR. The greater sharpness of the endpoint at lower concentrations and the use of a more dilute Hg^{+2} solution permit a further lowering of the concentration limit down to 0.05 mg Cl^-/l, when using a calibration curve, the remarkable form of which perhaps may be attributed to the formation of $HgCl_2.2HgO$. This sensibility allows a suitable chloride determination in boiler condensates and the wetness determination of steam.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach der Cl^- Bestimmung mit Hg^{+2} gemäss CLARKE können kleinere Konzentrationen bestimmt werden als gemäss MOHR. Der schärfere Umschlag bei kleineren Konzentrationen und die Verwendung einer verdünnten Mercurinitratlösung ermöglichen eine weitere Erniedrigung der Konzentrationsgrenze bis 0.05 mg Cl^-/l unter Benutzung einer Eichkurve, deren bemerkenswerte Form vielleicht der Bildung von $HgCl_2.2HgO$ zugeschrieben werden kann. Diese Empfindlichkeit gestattet die bequeme Chloridbestimmung in Kesselkondensaten, sowie die Feuchtigkeitsbestimmung in Dampf.

BIBLIOGRAPHIE

1 J. V. DUBSKY ET J. TRTILEK, *Mikrochemie*, 12 (1933) 315; 15 (1934) 302.
2 J. ROBERTS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 365.
3 F. E. CLARKE, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 553.
4 M. S. SHERRILL ET K. DRUCKER, *Z. physik. Chem.*, 43 (1903) 734; 47 (1904) 107.
5 J. W. MELLOR, *A comprehensive treatise of inorganic and theoretical Chemistry*, 4 (1923) 839.
6 E. P. SCHOCH, *Am. Chem. J.*, 29 (1903) 332.

Reçu le 10 mars 1952

ANALYSE DES ALLIAGES LÉGERS À BASE D'ALUMINIUM PAR LES MÉTHODES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES. I

par

M. JEAN

Paris (France)

Le présent travail traite de l'analyse des alliages légers par les méthodes colorimétriques*.

Les éléments envisagés: silicium, magnésium, cuivre, zinc et manganèse sont essentiellement les éléments d'addition fondamentaux de ces alliages; les méthodes décrites, étant adaptées aux mesures photométriques, sont classiques.

Dans un travail ultérieur, les autres éléments d'alliages, plus accidentels, seront envisagés.

PARTIE THÉORIQUE

Dosage du silicium

La littérature comporte surtout les techniques fondées sur la formation de l'acide silicotungstique jaune, que l'on mesure en lumière violette[2, 3, 4].

Les méthodes faisant appel à la formation du dérivé réduit bleu silicomolybdique présentent entre elles des divergences portant sur l'acidité du milieu au moment de la réduction, et sur la nature du réducteur.

La formation du silicomolybdate bleu réduit est commandée par celle, préliminaire, du silicomolybdate jaune et cette dernière est étudiée par ARMAND ET BERTHOUX[5].

Entre les différentes techniques connues, existent des divergences quant au réducteur à introduire: c'est en général le chlorure stanneux[6], l'hydrazine[7]; à mentionner le remplacement du réducteur par la benzidine donnant un silicomolybdate bleu[8]. La méthode suivie fait appel, comme réducteur, au sel de MOHR, et indique en outre l'introduction d'acide oxalique qui élimine l'influence éventuelle du phosphore**.

---

* Méthodes appliquées à l'aide du Spectrophotomètre JEAN ET CONSTANT[1].

** Emploi du sel de Mohr comme réducteur: *cf.* par ex.[9, 10, 11]; de l'acide oxalique en vue d'éliminer l'influence du phosphore: *cf.* CHARLOT ET GAUGUIN[10,12].

Bibliographie p. 348

Dosage du magnésium

La méthode au jaune thiazol (ou jaune titane), citée en particulier par LANGE[13], d'après une technique de H. GINSBERG applicable aux alliages légers, est étudiée et décrite très à fond dans l'ouvrage de l'Association of Light Alloy Refiners[2].

Une technique récente est donnée par ABRAHAMCZIK[14]. Une bibliographie complète se trouvera dans les ouvrages classiques[15-16].

Dosage du cuivre

Les méthodes faisant usage du diéthyldithiocarbamate comme réactif du cuivre, avec ou sans extraction au tétrachlorure de carbone (p. ex. PATRIDGE[17], MILLS ET HERMON[18], opèrent en milieu citrique ammoniacal. L'écueil dû à la présence possible du nickel, qui donne lui-même avec le réactif une coloration jaune-brun est, dans ces techniques, évité par introduction d'un fort excès d'ammoniaque. J'ai antérieurement montré[19], à propos du dosage du cuivre dans les aciers, que le milieu tartrique-sodique paraît beaucoup plus efficace, pour éliminer l'influence du nickel, que le milieu citrique-ammoniacal.

Dosage du zinc

Le zinc, en petites quantités (< 0.05 %) est difficile à doser avec quelque précision.

Les difficultés du dosage des petites quantités de zinc commandent des méthodes simples et directes, mais le peu de réactions analytiques spécifiques du zinc rend difficile ce dosage.

Les méthodes de séparation aux sulfures s'appliquent péniblement dans le cas présent. La méthode directe de dosage sous forme de thiocyanate, d'après COHEN[20] permet déjà le dosage de petites quantités de zinc de l'ordre de 0.1%. La méthode à la dithizone[21] est la méthode de choix pour le dosage des faibles teneurs*.

Avant d'envisager cette dernière méthode, j'ai tenté de faire usage de la réaction résorcinique du zinc, citée en particulier dans l'ouvrage de LANGE[13] et étudiée récemment par DENIGES[23]. Le zinc donne en effet, avec la résorcine en milieu alcalin, une coloration bleue fluorescente; en milieu acide, on obtient une belle coloration rouge, extractible à l'alcool amylique. Les essais d'application de cette réaction au dosage du zinc, dans les alliages d'aluminium, sont restés sans résultat.

Les méthodes à la dithizone de FISCHER ET LEOPOLDI[21] et à la diphénylcarbazone, de PHILLIPS ET HOLTON[24], ont été ensuite expérimentées.

Dosage du manganèse

Les techniques indiquées par les ouvrages d'analyse sont les méthodes classiques d'oxydation au periodate[2, 3, 4, 6] ou au bismuthate[2, 3], qui débutent toutes par l'attaque sodique de l'échantillon.

* L'ouvrage de la British Aluminium Company présente également une méthode à la dithizone[3]. La technique[22] est dérivée des deux précédentes[21, 3].

Bibliographie p. 348

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dosage du silicium. Méthode au silicomolybdate bleu réduit.

La technique utilisée est celle du document A-06.f.doc.70 de l'AFNor.

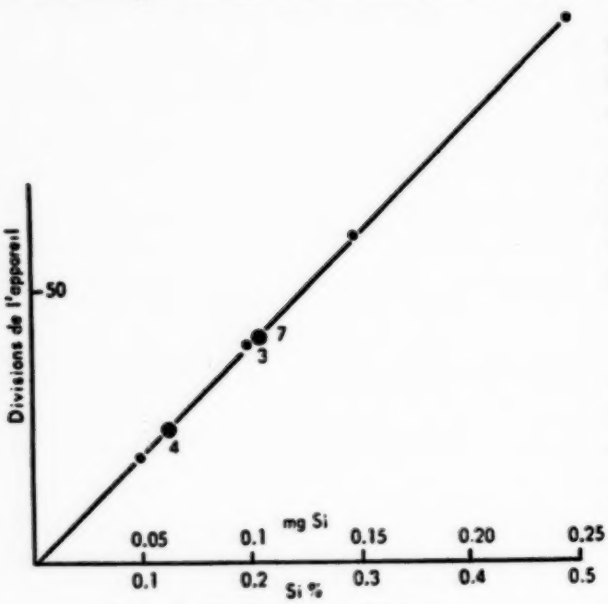


Fig. 1. Dosage du silicium

La droite de la Fig. 1 résulte de la gamme d'étalonnage faite au moyen de la solution de silice suivante:

0.0428 g de silice (séchée à l'étuve) sont fondus en creuset de platine avec 1 g de carbonate de sodium. Reprise par l'eau, compléter au litre (1 ml = 0.02 mg Si).

On opère une série d'attaques à partir de 0.5 g d'aluminium 99·98. Aux 50 ml prélevés de la fiole jaugée de 500 ml, on ajoute: 5-10-15 etc.... 50 ml de la solution de silice, atteignant donc 1 % Si de l'alliage.

Mesures photométriques. Méthode des témoins variables $\lambda = 720$ m/μ.

Dosage du magnésium. Méthode au jaune thiazol

La méthode employée est celle que mentionne l'ouvrage: The Association of Light Alloy Refiners[2].

Les courbes de la Fig. 2 indiquent la variation de l'absorption du *témoin* coloré au jaune thiazol en l'absence de magnésium, et les variations de l'absorption et de la sensibilité du complexe magnésien, en fonction de la longueur d'onde, choisie pour les mesures : 530 mμ.

La méthode suivie est la variante A du mode opératoire (par filtrations et non centrifugations). A noter que la solution alcaline de sulfures (réactif 6 des documents cités ci-dessus) doit être telle que 3 ml de celle-ci puissent neutraliser à pH 7.5 (au bleu de bromothymol) 3 ml d'acide sulfurique 3.33 N; ce point doit être vérifié vu l'altérabilité du sulfure de sodium.

La courbe de la Fig. 3 résulte de la gamme d'étalonnage; elle comporte trois points figuratifs de dosages du magnésium, portant sur des alliages de composition connue (appendice de la partie II).

Dosage du cuivre. Méthode au diéthyldithiocarbamate

Les séries d'essais ont été faites au moyen de la méthode opérant en milieu ammoniacal, et en milieu sodique.

Bibliographie p. 348

Influence du nickel sur la coloration du complexe

a. Une attaque de 5 g d'aluminium est faite selon le mode opératoire général; le liquide est dilué à 200 ml.

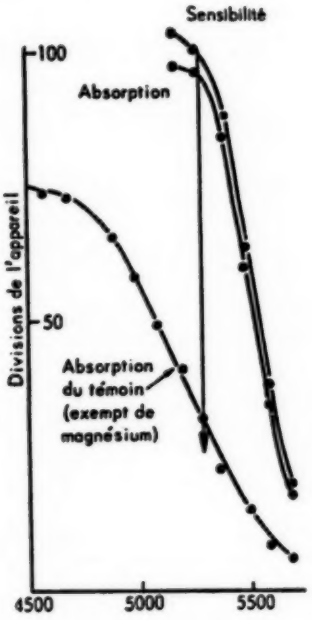


Fig. 2.
Courbe d'absorption complexe magnésium - jaune thiazol

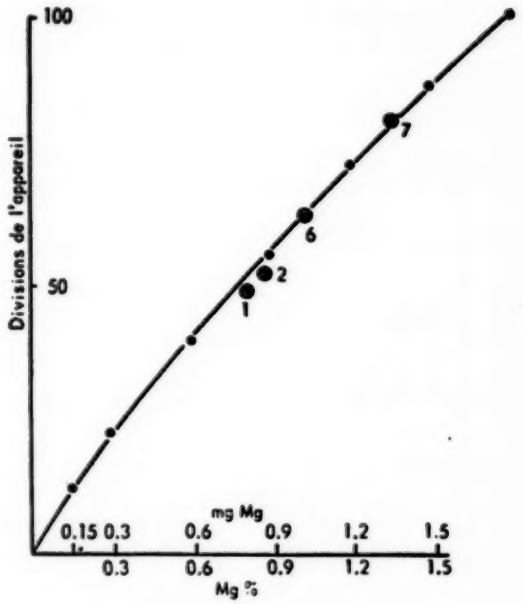


Fig. 3.
Dosage du magnésium; méthode au jaune thiazol

A des prises d'essai de 5 ml de ce liquide, ajouter les volumes suivants d'une solution de sulfate de cuivre à 0.098 g/l $SO_4Cu.5H_2O$ dont 1 ml = 0.025 mg Cu.

0-1-2-etc. . . . . 10 ml de liqueur cuivrique
soit 0-0.025-0.050 etc. . . . 0.25 mg Cu
0-0.02-0.04 etc. . . . 0.2 % Cu de l'alliage.

On prépare ainsi une gamme d'étalonnage (cuivre variable).

b. Aux prises d'essai ci-dessus de 5 ml (de la fiole jaugée de 200 ml), on ajoute des volumes variables d'une solution de sulfate de nickel à 2.99 g/l $SO_4Ni.7H_2O$ dont 1 ml = 0.625 mg Ni; 1 ml de cette liqueur correspond à : 0.5 % Ni de l'alliage. On prépare ainsi des séries b) d'essais à cuivre constant et nickel variable d'une série à l'autre.

Les mesures photométriques sont faites à λ = 460 mμ. Les essais de la gamme sont photométrés par rapport au témoin O de la gamme d'étallonage a).

La droite de la Fig. 4 indique les résultats d'une gamme d'étalonnage a) faite par la méthode en milieu *ammoniacal*, selon la technique ci-dessus.

Bibliographie p. 348

En milieu *sodique*, c'est la même droite d'étalonnage que l'on obtient. Si à des séries comportant des *teneurs constantes de cuivre*, on ajoute des quantités de nickel (solution b) telles que la teneur varierait de 0 à 5 % Ni, on obtient les faisceaux de courbes indiquées Fig. 5. Il en résulte qu'une teneur en nickel, de 5 % se chiffre par une erreur par excès, sur la teneur en cuivre, portant sur une unité de la seconde décimale.

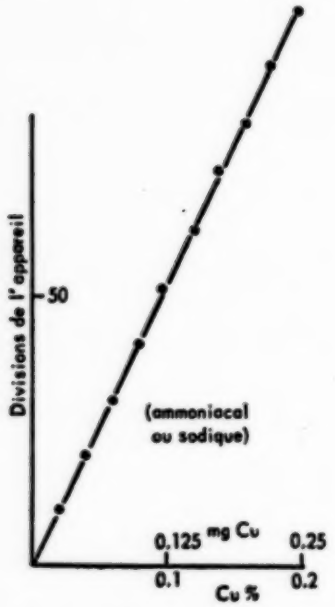


Fig. 4. Dosage du cuivre

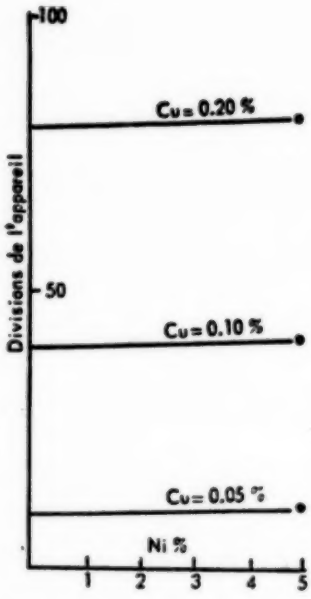


Fig. 5. Influence du cuivre

J'ai montré antérieurement[1] que les variations en fonction de la teneur en nickel sont nettement plus importantes en milieu ammoniacal, qu'en milieu sodique.

Dosage du zinc. Essais selon la réaction à la résorcine

A 10 ml d'une solution de chlorure de zinc (1 ml : 1 mg Zn), on ajoute 1 ml de réactif (solution aqueuse de résorcine à 100 g/l) et $^1/_2$ ml environ d'acide chlorhydrique (1.18), et l'on évapore à sec (au bain-marie); après reprise par 5 ml d'eau et 1 à 2 gouttes d'acide chlorhydrique, on obtient un liquide rose, qui vire au bleu verdâtre fluorescent par addition de 1 ml d'ammoniaque (0.9). (Réaction de DENIGES[23]).

La teinte que donne la réaction est peu stable, une oxydation semble se produire, qui fait virer le milieu au vert foncé presque noir.

Afin d'opérer en présence d'aluminium, on a tenté sans succès d'introduire des citrates ou des tartrates dans le milieu, et d'alcaliniser par la soude en lieu et place de l'ammoniaque. En résumé, on n'est pas parvenu à obtenir des gammes

Bibliographie p. 348

de teintes stables et d'intensité variable en fonction de quantités de zinc variant de 0.1 à 1 mg. Le complexe vert bleu présente son maximum d'absorption dans le violet (vers 4000-4500 A).

Ce liquide vert bleu, obtenu dans la réaction précédente, acidifié par l'acide chlorhydrique, vire au rouge vif; cette coloration est extractible par l'alcool amylique, et son maximum d'absorption se situe à 5000 A. Pour des doses de zinc variant de 0.01 à 0.1 mg, la courbe de dosage est sensiblement une droite.

Dans ces essais, on a opéré de la manière suivante: le milieu contenant le zinc, à l'état de chlorure, dilué à 10 ml, est additionné de 2 ml de réactif résorcinique (à 100 g/l), de 20 ml d'eau, de 2 ml d'alcool amylique et 5 ml d'ammoniaque (0.9); agiter doucement pour mélanger; les tubes contenant ces liquides sont mis au bain marie à 80-85°, de manière à porter leur contenu à 55-60°; maintenir $^1/_2$ heure au bain-marie dans ces conditions; après avoir retiré les tubes du bain-marie, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18) et laisser refroidir spontanément; extraire par 40 ml d'alcool amylique et compléter à 50 ml en fiole jaugée au moyen de ce solvant; photométrer après 30 min en $\lambda = 500$ mμ.

L'aluminium perturbe la réaction et en l'absence de zinc donne la coloration rouge; pour cette raison cette méthode a été abandonnée.

Dosage du zinc au moyen de la méthode de Fischer-Leopoldi à la dithizone

La technique utilisée est celle des auteurs cités.

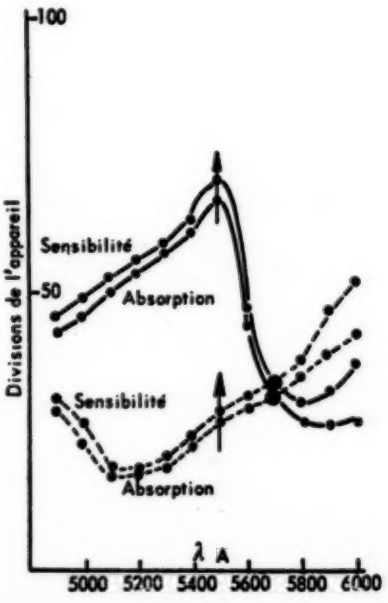


Fig. 6.
Courbe d'absorption du zinc-dithizone

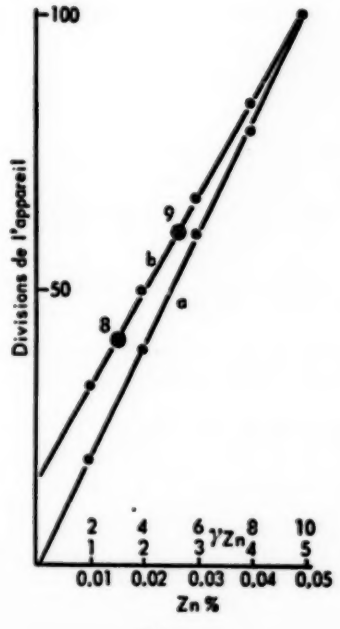


Fig. 7.
Dosage du zinc-dithizone

Bibliographie p. 348

Les courbes de la Fig. 6. indiquent l'absorption et la sensibilité du complexe dithizonate de zinc (courbes en traits pleins) et du réactif seul (dithizone) en l'absence de zinc (courbes pointillées).

La longueur d'onde en résultant pour les dosages est 550 mμ.

Les courbes de la Fig. 7 schématisent des gammes d'étalonnage faites au moyen d'une liqueur zincique dont 1 ml = 0.000 05 g Zn (après prise d'essai aliquote de 5 ml de la fiole jaugée de 250 ml (voir la technique), 1 ml de la solution de zinc = 1 γ Zn, soit 0.01 % Zn de l'alliage de zinc. Ont été mises en essai dans la gamme, des quantités de zinc allant jusqu'à 5 ml de la solution, soit 5 γ de zinc et 0.05 % Zn de l'alliage. De même pour une prise d'essai aliquote de 10 ml du même liquide, la quantité du zinc maximum est de 10 γ Zn. Le taux maximum dosé est encore 0.05 % Zn de l'alliage.

Pour ces faibles teneurs en zinc, la prise d'essai aliquote à conseiller est, tant en vue de la gamme que des dosages, de 10 ml.

Des taux atteignant 3 % en nickel et 2 % en cobalt sont sans influence sur le dosage du zinc par cette méthode.

La technique décrite initialement[21] permet de doser jusqu'à 2.6 % de zinc, mais est appliquée par les auteurs principalement pour les teneurs allant de 0.1 % et au-dessous, jusqu'à 0.7 % environ.

La technique de FISCHER ET LEOPOLDI[21] s'applique au dosage des faibles taux de zinc selon les modifications suivantes:

Essai. Prise d'essai: 0.25 g — Attaquer par 12.5 ml d'acide chlorhydrique (1.18) au demi; oxyder par 0.2 g de chlorate de potassium, porter à l'ébullition.

Transvaser à 250 ml ou 125 ml en fioles jaugées, selon les cas. Ajouter 10 ml de solution de citrate trisodique au demi et compléter au trait. Faire une prise d'essai de 5 ou 10 ml selon les cas. Appliquer ensuite la technique de FISCHER ET LEOPOLDI[21].

Gamme d'étalonnage: attaquer 0.25 g d'aluminium (99.98) comme ci-dessus (essai). Avant l'addition du citrate trisodique, ajouter:

0-1-2-3-4-5 ml de liqueur-type de zinc dont
1 ml = 0.000 05 g Zn et compléter à 125 ml — prises d'essai:
5 ou 10 ml selon les cas.

1°) Zn < 0.25 % (maximum mesuré: 0.40 %, dosage sur 20 γ Zn)
Essais: compléter à 250 ml — Prise 5 ml
Gamme d'étalonnage: Prise 10 ml

2°) Zn < 0.03 % (maximum mesuré 0.10 %, dosage sur 10 γ Zn
Essais: compléter à 125 ml — Prise 5 ml
Gamme d'étalonnage: Prise 5 ml

3°) 0.10 < Zn < 0.20 % (maximum mesuré 0.20 %)
a) *Dosage sur 10 γ Zn*
Essai: compléter à 250 ml — Prise 5 ml
Gamme d'étalonnage: cas 2

Bibliographie p. 348

b) *Dosage sur 20 γ Zn*
Essai: compléter à 125 ml — Prise 5 ml
Gamme d'étalonnage: cas 1

Dosage du zinc à la diphénylcarbazone (de PHILLIPS ET HOLTON[24])

Cette méthode est comparable du point de vue technique opératoire à celle de FISCHER ET LEOPOLDI à la dithizone, à la différence près qu'elle opère a partir de prises d'essai de 10 mg de l'alliage et que le dosage final porte donc sur 0.5

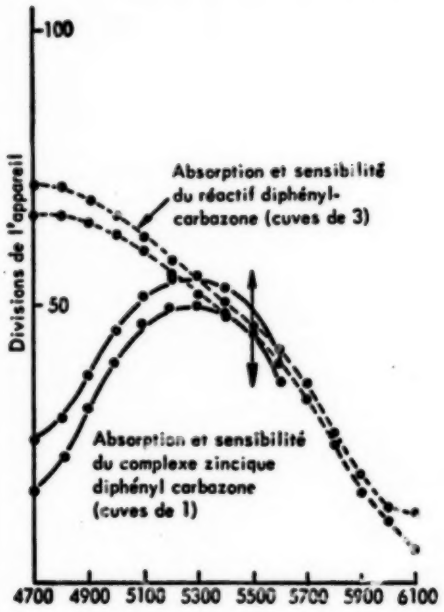


Fig. 8.

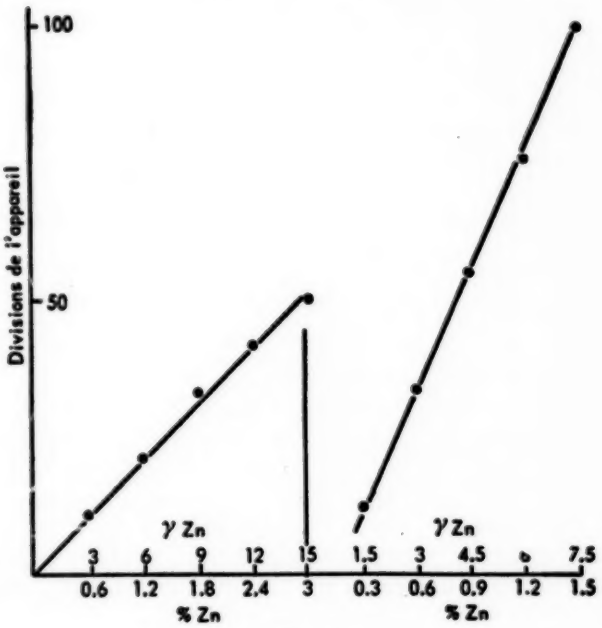


Fig. 9.
Dosage du zinc à la diphényl carbazone

mg de cet alliage. C'est donc bien une micro méthode.

Les gammes ont porté sur des quantités de zinc allant de 3 γ à 15 γ de zinc (soit 0.6 % à 3 % Zn) et de 1.5 γ à 7.5 γ de zinc (soit 0.3 % à 1.5 % Zn).

Les courbes d'absorption sont données dans la Fig. 8, et les courbes de dosage dans la Fig. 9. La longueur d'onde adoptée est 550 mμ.

Les taux de zinc relativement élevés que permet de mesurer cette méthode (0.3 à 1.5 %) la rendent sans intérêt en vue du dosage des petites quantités (< 0.05 %).

Dosage du manganèse

La méthode utilisée, dérivant du précédent travail sur les aciers[1] fait usage

du périodate comme oxydant. Le gamme d'étalonnage, et quelques analyses d'alliages légers de teneur en magnésium connue sont portés par leurs points figuratifs sur la droite.

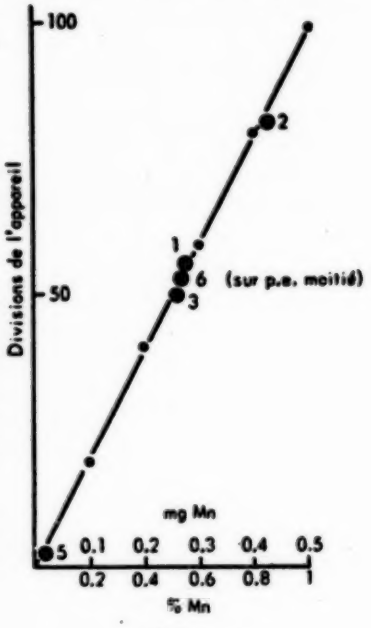


Fig. 10.
Dosage du manganèse

DOSAGE DU MANGANÈSE

(Mn $\leqslant$ 0.5 mg = 2 %)

Principe

Oxydation persulfurique du manganèse. Mesure de l'intensité de la coloration violette des ions permanganiques formés.

Reactifs particuliers

1. Mélange d'attaque: acide sulfurique (1.83) = 200 ml
   acide nitrique (1.33) = 200 ml
   eau = 250 ml
2. Mélange d'attaque: acide sulfurique (1.83) = 100 ml
   acide nitrique (1.33) = 250 ml
   acide phosphorique (1.7) = 125 ml
   eau = 550 ml
3. Lessive de soude à 200 g/l.
4. Liqueur de manganèse.

Réactif[16] de la norme NF A. 06 303 (p. 2) dilué au dixième — 1 ml = 0.02 mg Mn (soit 0.04 % Mn pour la prise d'essai de 0.05 g).

Modes opératoires

(a) Si $\leqslant$ 8 %

Prise d'essai = 0.5 g. Attaque par 25 ml du liquide d'attaque (1). Porter à l'ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses et jusqu'à début d'apparition des fumées sulfuriques. Reprendre par l'eau, compléter à 250 ml en fiole jaugée. Prélever deux fois 25 ml du liquide, et recevoir dans deux béchers de 100 ml (p.e. correspondante 0.05 g).

Essai: Ajouter 25 ml d'eau, 1 ml d'acide sulfurique (1.83) et 1 g de persulfate d'ammonium. Faire bouillir à douce ébullition quelques minutes (jusqu'à complet dégagement d'oxygène, temps inférieur à 5 min.). Refroidir, ajouter 10 ml d'acide phosphorique (1.7) et 0.5 g de periodate de potassium. Porter à douce ébullition pendant 3 min., et maintenir à 90° environ pendant 10 min. pour développer la coloration de l'acide permanganique et dissoudre le periodate. Refroidir, compléter à 100 ml en fiole jaugée.

Témoin: ajouter: 25 ml d'eau et 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique (1.18). Porter à l'ébullition quelques minutes, compléter à 100 ml en fiole jaugée.

(b) Si > 8 %

Prise d'essai = 0.5 g. Attaque (en bécher couvert) par 25 ml de lessive de soude (3). Après attaque, laver bécher et verre de montre, évaporer à consistance sirupeuse. Reprendre par 25 ml d'eau, refroidir, ajouter 45 ml du mélange d'attaque (2). Porter à l'ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses, et évaporer jusqu'à début d'émission des fumées sulfuriques. Refroidir, diluer à 250 ml en fiole jaugée.

Prélever 2 fois 25 ml de liquide que l'on reçoit dans deux béchers (100).

Essai: Ajouter 25 ml d'eau, 5 ml d'acide phosphorique (1.7) et 0.5 g de periodate de potassium. Porter à l'ébullition 2 min. et maintenir à 90° environ pendant 10 min. pour développer la coloration de l'acide permanganique et dissoudre le periodate. Refroidir, compléter à 100 ml en fiole jaugée.

Bibliographie p. 348

Témoin: Ajouter: 25 ml d'eau, 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique (1.18). Porter à l'ébullition quelques minutes, compléter à 100 ml en fiole jaugée.

Remarque générale. Dans l'un et l'autre cas. (Si $\leqq 8$ %) opérer sur une partie aliquote de 50 ml si Mn $<$ 0.1 %.

Gamme d'étalonnage

Attaquer 0.5 g d'aluminium pur (cas Si $<$ 8 %) et compléter *in fine* à 250 ml. A 6 prises d'essai de 25 ml de ce liquide ajouter: solution de manganèse (4) : 0-5-10-15-20-25 ml (soit 0-0.2-0.4-0.6-0.8-1 % Mn).

Réduire par quelques gouttes d'une solution de nitrite de sodium au dixième, ajouter quelques gouttes d'acide nitrique (1.33) et porter à l'ébullition pour oxyder l'excès de nitrite et chasser les vapeurs nitreuses (ébullition prolongée 5 à 10 min.).

Appliquer le mode opératoire (Si $<$ 8 %), *essai*: Décolorer le témoin O par quelques gouttes d'acide chlorhydrique (*témoin*).

Mesures photométriques. Pour la gamme, méthode du témoin unique, terme O dans la cuve de référence.

Pour les essais, méthode des témoins variables.

$\lambda = 546$ mμ

Précision: $\pm$ 1 % en valeur relative.

RÉSUMÉ

On étudie dans ce travail quelques modes opératoires classiques de dosage de divers éléments d'alliage des métaux légers, par spectrophotométrie:

Le silicium par la méthode au bleu de molybdène réduit;

Le magnésium par la méthode au jaune thiazol;

Le cuivre au moyen du diéthyldithiocarbamate en milieu tartrique et sodique;

Le zinc par la dithizone;

Enfin le manganèse par le technique du périodate.

SUMMARY

In this work several classical operation methods have been studied for determining by spectrophotometry the different elements in light metal alloys.

The following methods are described;

Silicon by molybden blue;

Magnesium by yellow thiazol;

Copper by means of diethyldithiocarbamate in tartaric acid and sodium hydroxide media;

Zinc by dithizone; and

Manganese by the periodate method.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden einige klassische Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung verschiedener Elemente der Leichtmetall-Legierungen untersucht.

Die folgenden Methoden werden beschreiben:

Silicium nach der Molybdänblau-Methode;

Magnesium nach der Thiazolgelb-Methode;

Kupfer mit Diäthyldithiocarbamat in weinsaurer und in NaOH-Lösung;

Zink mit Dithizon;

Mangan nach der Perjodat-Methode.

Bibliographie p. 348

BIBLIOGRAPHIE

1 M. JEAN, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 157.
2 *Modern methods for the analysis of Aluminium Alloys*, by a Committee of Chemists convened by the Association of Light Alloy Refiners (Chapman et Hall L.T.D. Ed. Londres 1949).
3 *Chemical Analysis of Aluminium and its Alloys*. The British Aluminium Cy Ed. Londres 1949.
4 *Analytical Methods for Aluminum Alloys*. Aluminium Research Institute Ed. Chicago 1948.
5 M. ARMAND ET J. BERTHOUX, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 380.
6 F. W. HAYWOOD ET A. A. R. WOOD, *Metallurgical Analysis by means of the Spekker photo-electric Absorptiometer* (Adam Hilger, Ed., Londres 1944).
7 C. FERRARI, *Mikrochemie* 36, 37 (1951) 585.
8 J. N. WASSENKO, *Shurnal prikladnoi Chimie*, 19 (1946) 605.
9 M. C. SCHWARTZ, *Ind. Eng. Chem., Anal.* ., 6 (1934) 364; 14 (1942) 893.
10 O. P. CASE, *ibid.*, 16 (1944) 309.
11 J. I. USSATENKO ET J. J. ORLOWA, *Zavodskaya Lab.*, 15 (1949) 1365; I. ZHURAVSKAJA, *Zavodskaya Lab.*, 16 (1950) 873 (*C.A.* 45 (1951) 976f).
12 G. CHARLOT ET R. GAUGUIN, *Dosages colorimétriques*. Masson, Ed., Paris, 1952 (p. 214-217).
13 B. LANGE, *Analyse colorimétrique*. Dunod, Ed., Paris 1947.
14 E. ABRAHAMCZIK, *Angew. Chem.*, 61 (1949) 96.
15 F. J. WELCHER, *Organic Analytical Reagents*. Van Nostrand, Ed., NewYork, 1947.
16 F. D. SNELL ET C. I. SNELL, *Colorimetric methods of analysis*. Van Nostrand, Ed., New York, 1949.
17 R. F. PATRIDGE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 422.
18 E. C. MILLS ET S. E. HERMON, *Analyst*, 76 (1951) 317.
19 M. JEAN, *Chim. Anal.*, 33 (1951) No. 11bis p. 315.
20 A. COHEN, *Rationnelle Metallanalyse*, (Birkhäuser, Bâle 1948). *Helv. Chim. Acta*, 26 (1943) 75.
21 H. FISCHER ET G. LEOPOLDI, *Aluminium* (Berlin), 25 (1943) 356.
22 J. PLANK, E. BODOR ET G. RADY, *Magyar Kem. Lapga*, 4 (1949) 638 (*C.A.* 45 (1951) 978).
23 G. DENIGES, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 88 (1950) 3.
24 D. F. PHILLIPS ET L. J. HOLTON, *Metallurgia*, 38 (1948) 237.
25 W. B. FORTUNE ET M. G. MELLON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 60.

Reçu le 8 avril 1952

QUANTITATIVE PHOTOMETRIC ANALYSIS OF HIGH NITRATE CONTAINING SOLIDS AS APPLIED TO PHENOLDISULFONIC ACID METHOD

by

J. M. KOMARMY, W. J. BROACH, AND M. K. TESTERMAN

University of Arkansas, Institute of Science and Technology, Fayetteville, Arkansas (U.S.A.)

There is a limited number of simple quantitative methods for determination of the nitrate group in solid samples of high nitrate content. In addition, these methods are not characterized by their ease and rapidity of determination. A need existed for a method of analysis wherein a large number of high nitrate containing solid samples might be analyzed in a simple and very rapid manner and yet obtain quantitative results. Herewith is one which makes use of the phenoldisulfonic acid method[1] heretofore applied to water analysis in which the nitrate content is usually estimated by visual color comparison. Application of this method permits determination of the concentration of the yellow phenoldisulfonic acid-nitrate complex by means of a Klett-Summerson photoelectric colorimeter within an accuracy of $\pm$ 1 per cent. Any filter photometer could be used for the photometric measurements and thus permit wide application of this method by virtue of the simplicity of the equipment necessitated.

MATERIALS

The phenoldisulfonic acid was prepared from distilled C.P. phenol and C.P. fuming and concentrated sulfuric acid. The phenol must be freshly distilled or unreliable results will occur in the photometric measurements. Twenty-five grams of phenol were dissolved in 150 ml of concentrated sulfuric acid and then 75 ml of fuming sulfuric acid were added. The resultant solution was stirred well and heated for 2 hours at 100° C.

The 12*N* potassium hydroxide solution, lead nitrate, and potassium nitrate were all C.P. reagents, and the latter two were carefully dried before using.

EXPERIMENTAL RESULTS

The absorption spectra of the phenoldisulfonic acid-nitrate yellow colored complex was measured on the Beckman DU Spectrophotometer, by use of a 1 cm cell, in order to observe the photometric behavior of the yellow complex

References p. 354

with respect to concentration and wave length of light. These data are shown graphically in Fig. 1.

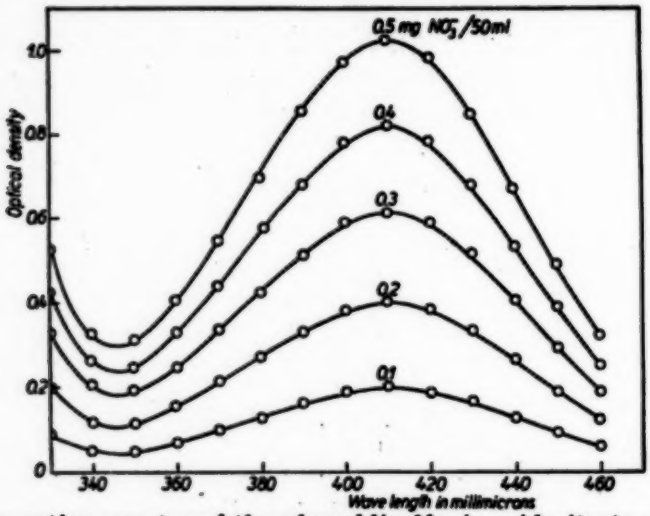


Fig. 1. The absorption spectra of the phenoldisulfonic acid-nitrate complex for the concentration range from 0.1 to 0.5 mg of NO_3^- per 50 ml of solution using a Beckman DU Spectrophotometer.

It was found from Fig. 1 that within the accuracy limits of the measurement of optical density and concentration of NO_3^- ion, BEER's Law is found to apply throughout the concentration and frequency ranges investigated. In addition, the position of maximum absorption with respect to frequency was found not to vary over the concentration range investigated. Applicability of the Beckman DU Spectrophotometer to quantitative measurement of NO_3^- ion concentration is obvious. However, use of a simpler instrument would permit wider application of the method.

Standardization of the Klett-Summerson photoelectric colorimeter in terms of NO_3^- ion concentration was accomplished as follows, and essentially the same procedure was applied to the analyses of samples.

A dried sample containing 0.0 to 0.1 g of nitrate ion was stirred with 20 ml of phenoldisulfonic acid. At least 30 minutes were allowed for this digestion. This time was found to be the minimum for reproducible results. The resultant mixture was diluted with water to about 100 ml. Concentrated KOH (12*N*) was added until full color had developed. This solution was then diluted with water to 1 litre. In the standardization measurements, 1 ml of this solution contained 0.1 mg of NO_3^- ion.

Lead nitrate was used for the standardization. Solutions were obtained by taking aliquots of the 1 litre solution produced above and diluting them to 50 ml. The optical density of the 50 ml solutions was measured by the Klett-Summerson photoelectric colorimeter equipped with a blue filter No. 40 (380 to 430 millimicrons) and a $^1/_2$-inch diameter tube as a cell.

References p. 354

It was found, as was to be expected, that over the range of concentration studied the relationship of optical density to concentration of NO_3^- is decidedly non-linear, with the optical density of the solution becoming almost insensitive to concentration changes above 0.5 mg of NO_3^- per 50 ml of solution. Therefore, it proved feasible to use the concentration range of 0.0 to 0.5 mg per 50 ml where best linearity and maximum sensitivity to concentration changes exist. Results of the investigation of this range are given in Table I and Fig. 2.

TABLE I

OPTICAL DENSITY OF SOLUTION CONTAINING PHENOLDISULFONIC ACID-NITRATE COMPLEX FOR 0.0 TO 0.5 mg OF NO_3^- PER 50 ml OF SOLUTION

mg of NO_3^- per 50 ml	Optical density
0.000	0.018
0.050	0.084
*0.087	0.130
0.100	0.144
*0.175	0.242
0.200	0.251
*0.219	0.280
0.300	0.346
0.400	0.406
*0.437	0.442
0.500	0.468

* Second sample. Others are first sample.

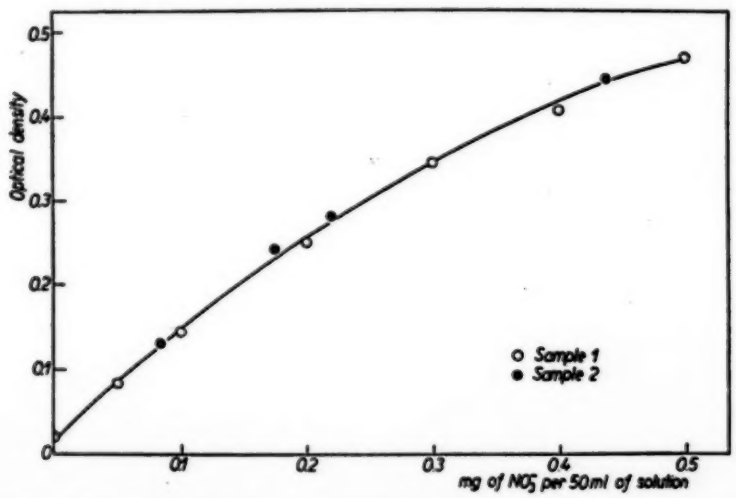


Fig. 2. The plot of optical density versus concentration for the range of 0.0 to 0.5 mg of NO_3^- per 50 ml of solution using a Klett-Summerson Photoelectric Colorimeter.

References p. 354

The color of the yellow complex was found to be stable for at least 30 minutes, which provided ample time for photometric measurement. The above standardization was then tested by using KNO_3 and $Pb(NO_3)_2$ as a series of samples for analyses. Results of these analyses are presented in Table II.

TABLE II

TEST OF PHENOLDISULFONIC ACID METHOD

KNO_3		$Pb(NO_3)_2$	
Percent NO_3^-	* Residual from true mean 61.33%	Percent NO_3^-	* Residual from true mean 37.44%
62.23	—0.90	36.07	+1.37
59.12	+2.21	37.78	—0.34
60.72	+0.61	38.69	—1.25
60.12	+1.21	37.75	—0.31
61.94	—0.61	38.49	—1.05
61.14	+0.19	39.04	—0.60
61.23	+0.10	37.56	—0.12
63.93	—2.61	35.18	—2.26
		36.72	+0.72
		36.66	+0.78
		36.34	+1.10
		36.73	+0.71
Average error = ± 1.08%		Average error = ± 0.88%	
Standard deviation = ± 1.36%		Standard deviation = ± 0.97%	
Average error = ± 0.95%			
Standard deviation = ± 1.18%			

* These residuals also contain any weighing error.

DISCUSSION OF RESULTS

Discussion of the use of the Beckman DU Spectrophotometer in conjunction with the phenoldisulfonic acid method may be dismissed with the statement that BEER'S Law applies throughout the wave length and concentration ranges investigated, and the method should have at least the accuracy associated with the use of the Klett-Summerson photoelectric colorimeter.

The non-linearity found with the use of the Klett-Summerson is characteristic of wide band filter photometers because the photometric measurements are being performed with polychromatic light. Regardless of the deviation from BEER'S Law, the results presented in Figure 2 may be described very closely by the relationship:

$$\log\frac{I_\circ}{I} = Ac^2 + Kc + B;$$ where $\log\frac{I_\circ}{I}$ = optical density, c = concentration, and A, K, and B = constants for the system.

References p. 354

The values of A, K, and B and the curve as shown in Fig. 2 were evaluated by the method of least squares from the data contained in Table I. *

An equation of this form is valuable for any photometric results which deviate from BEER's Law. If the curve does not possess a point of inflection, then this equation with the proper choice of constant values, preferably by the method of least squares, may be made to fit the curve very closely. The value of such an approach lies in the fact that personal judgement, and thus probably bias, does not enter the fitting of the curve or the values obtained therefrom in the analyses of unknowns.

From Table II it is apparent that filtration of a reasonably dense precipitate such as $PbSO_4$, formed upon treatment with the phenoldisulfonic acid, does not have to be carried out since the lack of filtration did not effect the accuracy of the method.

Certain limitations of this method must be noted. The samples must be absolutely dry for quantitative work. The method cannot be applied to compounds which are hydrates, or to those compounds which are on the borderline between hydrates and hydroxides. Some of the compounds investigated were of the latter category and low results were obtained with such compounds, due to evolution of oxides of nitrogen upon addition of phenoldisulfonic acid. For other possible causes of interference, see work by TARAS.[2]

SUMMARY

A very rapid and simple quantitative method of analysis of high nitrate solids is possible by the adaptation of the phenoldisulfonic acid method. Use of either spectrophotometers or filter photometers permits wide application of the method. The nitrate concentration in a sample may be determined with an accuracy of ± 1 percent when the Klett-Summerson photoelectric colorimeter is used to measure the optical density of the yellow complex. Mathematical rather than graphical interpolation by means of the equation described herein for use with filter photometers eliminates the inaccuracy and undesirable characteristics of those curves which deviate from BEER's Law. Due to its rapidity, routine control analysis of high nitrate content solids by this method is feasible.

RÉSUMÉ

Une méthode de dosage de nitrate très rapide et simple est proposée. On effectue cette détermination au moyen d'acide phénoldisulfonique. L'utilisation, soit de spectrophotomètres, soit de photomètres à filtres, permet une large application de ce procédé. On peut arriver à une précision de ± 1%, avec le colorimètre photoélectrique Klett-Summerson. Il est possible, grâce à une équation mathématique donnée dans l'article, de corriger les courbes n'obéissant pas à la loi de BEER. En raison de sa rapidité, cette méthode convient très bien à des dosages en série pour de fortes teneurs de nitrate dans des substances solides.

* The values of the constants were found to be:
A=-1.0015, K=1.3977, B=.01749; average error in c for least square curve = ± 0.005, and standard deviation = ± 0.007.

References p. 354

ZUSAMMENFASSUNG

Eine sehr rasche und einfache Nitratbestimmungsmethode wird vorgeschlagen. Die Bestimmung wird mit Hilfe von Phenoldisulphonsäure ausgeführt. Der Gebrauch von Spektrophotometern oder von Filterphotometern ermöglicht eine weite Anwendung des Verfahrens. Bei Verwendung eines Klett-Summerson'schen photoelektrischen Colorimeters kann eine Genauigkeit von $\pm$ 1% erreicht werden. Mit Hilfe einer in dieser Arbeit angegebenen Gleichung ist es möglich, die Kurven, welche dem BEER'schen Gesetze nicht folgen, mathematisch zu korrigieren. Die Methode ist für Reihenbestimmungen hoher Nitratgehalte in festen Stoffen geeignet.

REFERENCES

1 *Standard Methods for the Examination of Water and Sewage*, A.P.H.A. 9th Edition, 69 (1946).
2 M. J. TARAS, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1020.

Received June 6th, 1952

TURBIDIMETRIC DETERMINATION OF TIN(IV) WITH 3-NITRO-4-HYDROXY-BENZENE-ARSONIC ACID

by

P. KARSTEN, H. L. KIES, AND J. J. WALRAVEN

Laboratory for Analytical Chemistry of the Technical University, Delft (Holland)

INTRODUCTION

In the course of an investigation[1] into the correctness of the tin-antimony separation according to CLARKE[2] we required a method for the quantitative determination of small amounts of tin occurring side by side with large quantities of antimony. On this point, analytical chemistry does not provide many methods to choose from; we investigated the suitability of the tin determination with dithiol according to CLARK[3] and the one with phosphomolybdic acid according to STRAFFORD[4]. Attempts were also made to convert a number of qualitative tin reactions into quantitative methods, for example the reaction with anthraquinone-(1-azo-4-)dimethylaniline according to KUSNETZOW AND BENDER[5], the reaction with 1-2-6-trioxy-anthraquinone and the one with diazine green according to EEGRIWE[6,7], and the reaction with resorcinol according to BEY[8]. However, none of these methods could satisfy us.

In our search for a suitable method of tin determination we also came across a statement by TOUGARINOFF[9], who used the cadmium reagent of PAVELKA AND KOLMER[10] — 3-nitro-4-hydroxy-benzene-arsonic acid — for the qualitative determination of tin in the presence of antimony. While at a pH > 2.2 cadmium causes yellowish-white turbidity with the said reagent, tin in a medium of considerably greater acidity was also said to cause turbidity after standing for some time.

EXPERIMENTAL PART

Preliminary experiments, from which it appeared, *inter alia*, that a large chloride concentration counteracted the production of the turbidity, raised hopeful expectations, but before a quantitative determination method could be developed from the qualitative one, we first had to consider in what medium the reaction was ul imately to take place. The choice of the said medium was largely dependent on the extent to which we should succeed in dissolving into a colourless, clear liquid the antimony sulphide precipitate (more or less contaminated with

References p. 359

tin sulphide) obtained in the separation according to CLARKE and subsequently dried.

Many of the decomposition methods applied by us, either acid or alkaline with subsequent acidification, ultimately yielded a product which was not completely dissolved even by tartaric acid, and which was probably antimonic acid. It was then found that we could dissolve antimony sulphide (+ tin sulphide) perfectly reproducibly by heating with concentrated sulphuric acid. It is true that sulphur separated off in the process, but this was readily burned in an oxygen atmosphere. Antimony remained in the trivalent form, and by the addition of tartaric acid could easily be kept dissolved when diluted afterwards with water.

Measurement of the turbidity

The turbidity caused with the reagent by the tin present was measured extinctiometrically in a layer thickness of 2.5 cm with the Objecta Colorimeter*, at 4240 A (= absorption maximum), half band width 120 A.

Determination of the optimum conditions

a. *Time of the formation of the precipitate.* In the above-mentioned sulphuric acid — tartaric acid medium the tin precipitate develops comparatively slowly; by means of the extinction measurement (see above) we were able to ascertain that after 18 to 20 hours' standing at room temperature the turbidity was at its maximum. After much longer standing the turbidity grows coarser owing to clotting, and the extinction value consequently decreases again.

b. *Influence of the acidity.* Starting from a given amount of tin (0.12 mg) and reagent, the extinction was measured as a function of the acidity; at an approximately 1.65 molar concentration of sulphuric acid, a maximum value is found.

c. *Influence of the reagent concentration.* Starting from a given amount of tin (0.30 mg) and a sulphuric acid concentration of 1.65 molar, the extinction was measured as a function of the quantity of reagent (see Fig. 1). Though nominally 2 molecules of reagent are bound by 1 atom of tin, it is found that a large excess of reagent is required to obtain maximum absorption, *i.e.* 4 ml

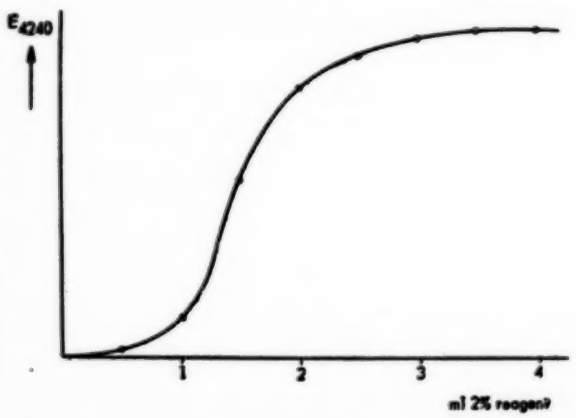


Fig. 1. Effect of Reagent Concentration.

* Made by Dr. C. E. BLEEKER, Zeist, Holland.

References p. 359

of 2% reagent solution in a final volume of 20 ml, or a sixty-fold excess. The bend in the initial part of the curve of Fig. 1 clearly shows that the excess of reagent was too small; a similar bend also occurs in the calibration curve if we decrease the quantity of reagent used in the determination.

Procedure

Weigh an amount (maximum 200 mg) of antimony sulphide, containing about 0.1 mg of tin, in an Erlenmeyer flask of 50 ml capacity. Add 3.2 g of concentrated sulphuric acid, heat on the open flame until the sulphide has dissolved and the sulphur has melted together to a globule. Cause this globule to adhere to the side of the flask, fill the flask with oxygen gas, and heat it locally until the sulphur has been burned (with less than 20 mg of antimony sulphide the oxygen treatment is superfluous, because the much smaller amount of sulphur is easily evaporated). Add a small grain of potassium nitrate (about 1 mg), and heat until the sulphuric acid begins to fume; the solution should now be clear as water. Upon cooling, white antimony(III) sulphate may crystallize. Concentrated sulphuric acid is added again up to the original weight, 10 ml of 30 % w/v tartaric acid solution is subsequently added, and water is added until the weight is 19.1 g (16 ml). Mix thoroughly, and allow to cool to room temperature before adding 4.00 ml of 2 % reagent solution. Shake thoroughly, and allow the mixture to stand overnight at room temperature. The next day the turbid matter that has deposited is homogeneously distributed through the liquid again by thorough shaking, and the suspension is transferred to a cell with a layer thickness of 2.5 cm. After this, E_{4240} is measured.

Reagents required

Concentrated sulphuric acid

Oxygen gas (cylinder)

Potassium nitrate (solid)

30 % w/v tartaric acid solution: dissolve 30 g of tartaric acid with water to 100 ml.

2 % reagent solution, *always to be freshly prepared:* 1 g of 3-nitro-4-hydroxybenzene-arsonic acid (Merck or B.D.H.) is dissolved in 15 ml of methyl alcohol, and to the solution thus obtained water is added up to 50 ml; if necessary, the solution is filtered. The purity of the solid reagent is difficult to verify, because it has no melting point.

Tin-free antimony sulphide, prepared by saturating an acid antimony trichloride solution, while hot, with hydrogen sulphide; the precipitate is washed and dried.

Tin sulphate solution (0.1 mg of tin/ml and a sulphuric acid concentration

References p. 359

of at least 1 molar), to be prepared by dissolving pure tin, with heating, in 50 % sulphuric acid and subsequently diluting the solution.

Calibration curve

For the drawing of the calibration curve, pure antimony sulphide is started from, the directions (see above) are followed, and after the dissolution known amounts of tin are added in the form of tin sulphate solution. After this, taking into consideration the free sulphuric acid introduced together with the tin sulphate solution, the directions are carried out to the end, and the E_{4240} measured is plotted against the tin concentration (Fig. 2).

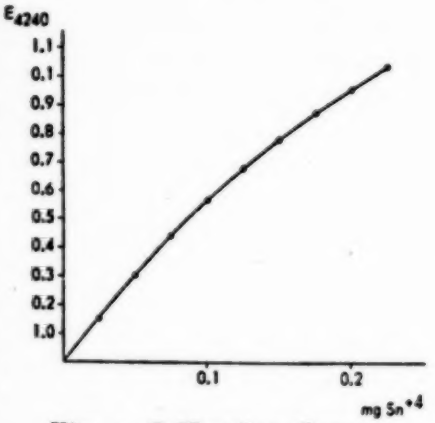


Fig. 2. Calibration Curve.

Disturbances

The specificity of the tin reaction has been tested with a number of common elements by ascertaining whether 1 mg atom of the respective element also caused turbidity under the conditions of the experiment. As was to be expected, Zr and Ti(IV) also react in this way; the elements Ag, As, Bi, Cu, Cd, Mo, Zn, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Fe(III), U, Ce(III), Mg, K do not cause any disturbance (nor does NH_4^+). Pb and Hg (I and II) were tested in a nitric acid medium (same acidity), but gave no trace of turbidity with the reagent.

The tin reaction with 0.1 mg of tin, carried out in the presence of 1 mg atom of each of the above-mentioned elements (except Zr and Ti), proceeded without any disturbance, it being understood that Cu, Fe(III), Co, Ni, Cr, Mo, U in the quantity used (= 1 mg atom) impart their own specific colour to the solution, which has to be compensated if the turbidity is to be measured. Further it was found that the presence of Fe(III) necessitates the addition of more reagent (double the quantity) to cause turbidity.

RESULTS

The tin determination method discussed here was very useful for the verification of the purity of antimony sulphide precipitates obtained in the tin-antimony separation according to CLARKE, a matter about which detailed information will be given elsewhere.

In view of the great specificity of the reaction we are of opinion that the said determination method will also prove to be of value in other fields (qualitative and quantitative metal analysis).

References p. 359

SUMMARY

Small amounts (0.1-0.2 mg) of tin were determined quantitatively in the presence of 1000 times the amount of antimony. The method is based on the measurement of the turbidity caused by tin(IV) with 3-nitro-4-hydroxy-benzene-arsonic; it has great specificity.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode de dosage d'étain, en faibles quantités (0.1-0.2 mg), en présence de 1000 fois cette teneur en antimoine. Ce dosage se fait par turbidimétrie, en utilisant l'acide 3-nitro-4-hydroxy-phénylarsonique, réactif très sélectif.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Zinn (0.1-0.2 mg) in Gegenwart der tausendfachen Menge Antimon wird vorgeschlagen. Sie gründet sich auf die Messung der Trübung, welche Sn(IV) mit 3-Nitro-4-hydroxy-benzolarsonsäure hervorruft. Die Methode ist sehr selektiv.

REFERENCES

1 P. KARSTEN AND H. L. KIES, *Rec. trav. chim.*, 67 (1948) 753.
2 F. W. CLARKE, *Am. J. Sci. Arts*, 49 (1870) 48; *Chem. News*, 21 (1870) 124.
3 R. E. D. CLARK, *Analyst*, 61 (1936) 242; 62 (1937) 661.
4 N. STRAFFORD, *Mikrochimica Acta*, 2 (1937) 306.
5 W. I. KUSNETZOW AND I. M. BENDER, *Chem. Zentr.*, I (1941) 410; 1 (1942) 518.
6 E. EEGRIWE, *Z. anal. Chem.*, 120 (1940) 81.
7 E. EEGRIWE, *Z. anal. Chem.*, 74 (1928) 225.
8 L. BEY, *Bull. soc. chim.*, (4) 47 (1930) 1192.
9 B. TOUGARINOFF, *Bull. soc. chim. Belg.*, 45 (1936) 542.
10 F. PAVELKA AND E. KOLMER, *Mikrochemie*, 8 (1930) 277.

Received June 19th, 1952

UTILISATION DES COURBES DE POLARISATION DANS LES DOSAGES ÉLECTROCHIMIQUES

II. POTENTIOMÉTRIE À INTENSITÉ CONSTANTE

par

R. GAUGUIN

avec la collaboration de G. CHARLOT et de Mmes C. BERTIN et J. BADOZ

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Paris (France)

Dans un dosage potentiométrique, on réalise en solution une réaction pratiquement quantitative. Elle peut être une réaction d'oxydo-réduction, de neutralisation, de formation de complexe, de précipitation, etc.

Dans le cas le plus général, on suit la différence des potentiels de deux électrodes, entre lesquelles on effectue une électrolyse à intensité constante et très petite.

Dans le cas de la potentiométrie classique, cette intensité est nulle[1]. Dans certaines méthodes récentes, l'intensité est maintenue constante mais différente de zéro. Si les conditions expérimentales sont correctement choisies, le point équivalent de la réaction peut être décelé — comme en potentiométrie classique — par une brusque variation de la différence de potentiel.

Nous nous proposons justement d'établir les conditions nécessaires pour que le saut de potentiel soit suffisamment près du point équivalent et que le dosage soit ainsi exact.

Ce problème peut être résolu, à partir de la connaissance des courbes de polarisation. Nous avons vu dans un précédent mémoire[2] les propriétés générales des courbes de polarisation dans le cas où la lenteur de la réaction à l'électrode est due à l'échange d'électrons proprement dit. Nous envisagerons ici, ces propriétés en cours de réaction, c'est-à-dire lorsque les concentrations varient. Nous pourrons ainsi prévoir les propriétés des courbes potentiométriques $E = f$ (ml de réactif) à intensité constante.

RÉACTION SIMPLE DE PRÉCIPITATION

Envisageons d'abord le cas simple où un seul des corps participant à la réaction de dosage, est électro-actif (c'est-à-dire possède une courbe de polarisation). Supposons que ce corps est un réducteur que nous représentons par Réd.

Bibliographie p. 379

Réaction de dosage

Au réducteur Réd., nous ajoutons un réactif titrant qui le précipite quantitativement.

Soient c_0 la concentration initiale de Réd., et c_0 (1-x) sa concentration au cours du dosage. Le point équivalent correspond à $x = 1$, $|\text{Réd.}| = 0$.

Réaction indicatrice

Nous supposons que le réducteur s'oxyde à l'anode selon

$$\text{Réd.} \rightleftarrows \text{Ox.} + e.$$

Courbes de polarisation

Dans ce cas particulier, le nombre total d'électrons mis en jeu à l'électrode, n_T est égal à 1, et la réaction d'échange d'électrons la plus lente ne peut évidemment mettre en jeu qu'un électron (il n'y a plus de réaction partielle); la concentration de l'oxydant Ox. est nulle. Nous supposerons en outre, la présence d'un excès d'électrolyte indifférent pour annuler les nombres de transport. Les équations simplifiées établies précédemment[2] se réduisent à

$$I = \frac{kF\,|\text{Réd.}|\,e^{\frac{\beta F}{RT}E}}{1 + \frac{k}{k_d}\,e^{\frac{\beta F}{RT}E}} \tag{1}$$

$$\text{ou } E = \frac{RT}{\beta F}\,\text{Log}\,\frac{k_d}{k} + \frac{RT}{\beta F}\,\text{Log}\,\frac{I}{I_d - I} \tag{1'}$$

si le réducteur est suffisamment „irréversible",

$$I = \frac{kF\,|\text{Réd.}|\,e^{\frac{\beta F}{RT}E}}{1 + \frac{k}{k_d}\,e^{\frac{\beta F}{RT}E} + \frac{k'}{k'_d}\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}E}} \tag{2}$$

$$\text{ou } E = \frac{RT}{F}\,\text{Log}\,\frac{k'}{k}\cdot\frac{k_d}{k'_d} + \frac{RT}{F}\,\text{Log}\,\frac{I}{I_d - I} \tag{2'}$$

s'il est suffisamment „réversible" (en supposant $\alpha + \beta = 1$). Dans ces équations k représente la constante de vitesse de „l'électrolyse idéale":

$$I_e = kF\,|\text{Réd.}|\,e^{\frac{\beta F}{RT}E},$$

Bibliographie p. 379

et k_d le coefficient de diffusion, la densité du courant limite de diffusion étant

$$I_d = k_d F |\text{Réd.}| . \tag{3}$$

Dans les deux cas, la courbe de polarisation a une forme analogue.

Supposons par exemple que le réducteur titré soit „irréversible". En remplaçant |Réd.| par sa valeur c_o (1-x), l'équation de la courbe de polarisation devient

$$I = \frac{kF\, c_o\,(1-x) e^{\frac{\beta F}{RT}E}}{1 + \frac{k}{k_d} e^{\frac{\beta F}{RT}E}} \tag{4}$$

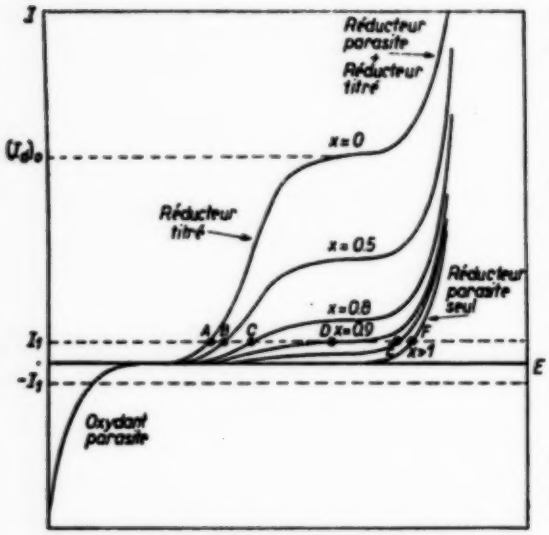


Fig. 1. Variation de la courbe de polarisation d'un réducteur au cours de sa précipitation

et la densité du courant limite de diffusion est donnée par

$$I_d = k_d F c_o (1-x) \tag{5}$$

Les variations de I en fonction de E pour différentes valeurs de x sont représentées sur la Fig. 1. Avec un réducteur „réversible" on obtiendrait une figure analogue.

Variations du potentiel à densité constante

Supposons maintenant que l'on fixe la densité du courant d'électrolyse à une valeur I_1.

Les équations (1') et (5) permettent d'établir l'équation de la courbe potentiométrique

$$E = \frac{RT}{\beta F} \text{Log} \frac{I_1}{kFc_o} - \frac{RT}{\beta F} \text{Log}\,(1 - \frac{I_1}{[I_d]_o} - x) \tag{6}$$

où $[I_d]_o$ est la densité du courant limite de diffusion lorsque $x = 0$ ($[I_d]_o = k_d F c_o$). La courbe potentiométrique $E = f(x)$, (Fig. 2, courbe ABM) possède donc une asymptote verticale pour $x = 1 - \frac{I_1}{[I_d]_o}$.

Les ordonnées des points de cette courbe correspondent aux potentiels des points A, B, C .... d'intersection des courbes de polarisation avec la droite d'ordonnée I_1 (Fig. 1). Au cours du dosage, le palier de diffusion s'abaisse; lorsque la densité imposée I_1 devient égale à I_d (point D) le potentiel croît rapidement,

Bibliographie p. 379

et il devient impossible d'oxyder le réducteur avec une densité I_1.

Pour un réducteur „réversible" l'équation (6) est remplacée par

$$E = \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{k' I_1}{k_d' k F c_o} - \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \left(1 - \frac{I_1}{[I_d]_o} - x\right)$$

La courbe de variation du potentiel est analogue à celle du cas précédent, avec seulement une pente $\frac{dE}{dx}$ moins rapide.

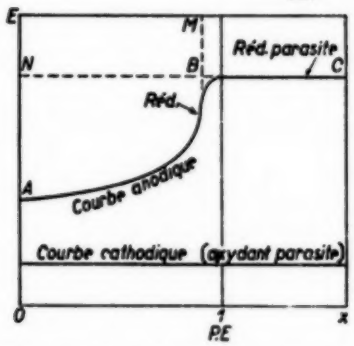


Fig. 2. Courbes potentiométriques obtenues au cours de la précipitation d'un réducteur électroactif

Influence d'un système oxydo-réducteur parasite

Supposons que la solution contienne un excès d'un autre réducteur, non précipité par le réactif. Si Réd. n'existait pas dans la solution, la courbe de polarisation du réducteur parasite étant fixe, la courbe $E = f(x)$ serait une horizontale (courbe NBC Fig. 2).

Si les courbes de polarisation individuelles de deux réducteurs sont suffisamment séparées, la courbe de polarisation du mélange est pratiquement confondue avec celle du réducteur le plus énergique tant que la densité de courant ne dépasse pas celle de son courant limite de diffusion I_d (2). Au-delà de ce point, la courbe de polarisation du mélange est celle du second réducteur, translatée de I_d.

Appliquons ces résultats aux courbes de la Fig. 2.

Jusqu'en B le potentiel d'oxydation de Réd. est très inférieur au potentiel d'oxydation du réducteur parasite, la courbe de polarisation du mélange et par conséquent sa courbe potentiométrique se trouvent pratiquement confondues avec celle de Réd.

Au-delà l'oxydation des deux réducteurs a lieu simultanément, jusqu'au point équivalent où Réd. a disparu. Après le point équivalent le réducteur parasite s'oxyde seul.

Le saut de potentiel qui permettra de déceler le point équivalent ($x = 1$) se produit en réalité pour une abscisse peu différente de celle de B. L'équation (6) permet d'établir

$$x_B = \left(1 - \frac{I_1}{[I_d]_o}\right)\left(1 - e^{-\frac{\beta F}{RT}(E_B - E_A)}\right) \qquad (7)$$

L'écart $\frac{I_1}{[I_d]_o}$ représente la différence entre l'abscisse de l'asymptote verticale et celle du point équivalent. Le terme $e^{-\frac{\beta F}{RT}(E_B - E_A)}$ traduit l'écart entre

la courbe potentiométrique de Réd. seul au point B et son asymptote. La différence E_B—E_A est égale à la différence de potentiel entre les points d'ordonnée I_1 sur les courbes de polarisation de Réd. seul et du réducteur parasite seul (E_F—E_A de la Fig. 1).

Dans le cas d'un réducteur „réversible", on calcule

$$x_B = \left(1 - \frac{I_1}{[I_d]_o}\right)\left(1 - e^{-\frac{F}{RT}(E_B - E_A)}\right) \qquad (7')$$

Le problème peut être traité de façon analogue pour un oxydant.

Remarques. 1. Le système parasite peut être le solvant lui-même. Ainsi en solution aqueuse, l'oxydation ou la réduction de l'eau peuvent limiter les courbes potentiométriques.

L'oxygène dissous peut également intervenir comme oxydant parasite.

2. Dans le cas étudié de la précipitation d'un réducteur, une électrode indicatrice fonctionnant comme cathode ne peut réduire qu'un système parasite, le solvant par exemple. Son potentiel reste constant au cours du dosage.

Influence des différents facteurs sur la courbe de dosage

1. Lorsqu'on augmente la densité de courant imposée I_1, les deux portions de la courbe potentiométrique anodique se déplacent vers les potentiels plus élevés avec des vitesses différentes qui dépendent de la pente des courbes individuelles de polarisation des deux réducteurs (titré et parasite). Le saut de potentiel est augmenté si la courbe de polarisation du réducteur parasite est la plus aplatie.

Par ailleurs, le saut de potentiel s'éloigne du point équivalent.

Pour faire varier la densité de courant on dispose de deux facteurs: l'intensité imposée et la surface de l'électrode indicatrice (qui par ailleurs n'agit pas sur $[I_d]_o$ (voir page 374).

2. L'agitation de la solution ou de l'électrode si on utilise une électrode tournante, agit sur $[I_d]_o$. Lorsque la vitesse de rotation de l'électrode croît, $[I_d]_o$ croît pendant un certain temps (voir[2], page 176).

3. L'excès d'électrolyte indifférent n'existe pas forcément dans la solution étudiée. La variation du nombre de transport t au cours du dosage déforme légèrement la courbe potentiométrique, puisque t intervient[2] dans l'équation générale $E = f(I)$.

L'écart est d'autant plus petit qu'on est plus près du point équivalent puisque la concentration du corps titré diminue, et par suite t. Au voisinage du point équivalent les conclusions sont donc valables indépendamment de l'excès de l'électrolyte indifférent.

Réaction non rigoureusement quantitative

Nous avons supposé jusqu'à présent que la précipitation était rigoureusement

quantitative. En réalité, la concentration du réducteur titré n'est pas nulle au point équivalent, mais dépend du produit de solubilité du précipité. La densité de courant limite du réducteur n'est donc pas nulle au point équivalent, et peut même être supérieure à l'intensité imposée I_1. Dans ces conditions l'asymptote verticale de la courbe potentiométrique est reportée au-delà du point équivalent.

Puisque la densité de courant limite est proportionnelle à |Réd.|, on peut écrire pour le point équivalent:

$$\frac{[I_d]_{\text{P.E.}}}{[I_d]_o} = \frac{|\text{Réd.}|_{\text{P.E.}}}{c_o}$$

La condition précédente $[I_d]_{\text{P.E.}} > I_1$ correspond donc à

$$\frac{|\text{Réd.}|_{\text{P.E.}}}{c_o} > \frac{I_1}{[I_d]_o}$$

Lorsque I_1 est suffisamment petit, la courbe potentiométrique $E = f(x)$ du réducteur titré prend pratiquement l'allure d'une courbe potentiométrique ordinaire, avec un point d'inflexion au point équivalent, si la réaction reste suffisamment quantitative.

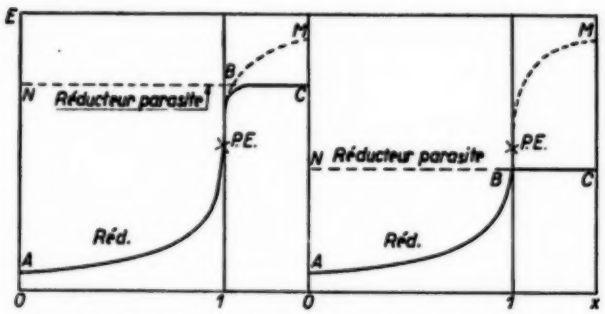


Fig. 3. Courbes potentiométriques anodiques obtenues au cours de la précipitation d'un réducteur, lorsque l'intensité imposée est suffisamment petite

En présence d'un réducteur parasite on peut ainsi prévoir les courbes potentiométriques de la Fig. 3 (*cf.*[3] Fig. 9).

Dans le cas de la figure où le point équivalent n'est pas décelable on peut calculer l'abscisse du point B:

$$x_B = 1 - e^{-\frac{\beta F}{RT}(E_B - E_A)},$$

par exemple, si le réducteur est „irréversible".

AUTRES TYPES DE COURBES DANS LE CAS DES RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION

1. Nous pouvons supposer maintenant que le corps électroactif est l'ion titrant. Supposons encore qu'il soit réducteur (Réd.):

$$A + \text{Réd.} \rightleftharpoons A\text{Réd.}\downarrow$$

On démontre comme dans le cas précédent que la courbe $E = f(x)$ de ce réducteur a pour équation

$$E = \frac{RT}{\beta F} \operatorname{Log} \frac{I_1}{kFc_o} - \frac{RT}{\beta F} \operatorname{Log} \left(x - 1 - \frac{I_1}{[I_d]_o} \right) \qquad (8)$$

Bibliographie p. 379

$$\text{ou } E = \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{k'I_1}{k'_d k F c_o} - \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \left(x - 1 - \frac{I_1}{[I_d]_o} \right) \qquad (8')$$

selon qu'il est „irréversible" ou non.

Dans ces équations $[I_d]_o$ représente le courant limite de diffusion du composé titrant Réd., lorsque celui-ci atteint la concentration c_o (pour $x = 2$). On voit que la courbe présente une asymptote verticale éloignée de $\frac{I_1}{[I_d]_o}$ du point équivalent $x = 1$.

Avant d'atteindre cette asymptote, la densité de courant I_1, ne peut être obtenue que si la solution contient un réducteur parasite en quantité suffisante, ou si le solvant lui-même est réducteur. La courbe potentiométrique réelle est représentée sur la Fig. 4.

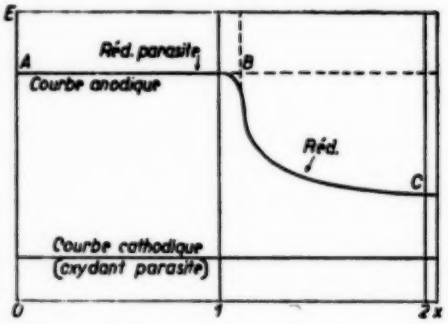


Fig. 4. Courbes potentiométriques obtenues au cours de la précipitation d'un corps électro-inerte par un réducteur électro-actif

On peut, comme dans le premier cas, calculer l'abscisse du saut de potentiel en l'assimilant à celle du point B, pour un réducteur „irréversible":

$$x_B = \left(1 + \frac{I_1}{[I_d]_o}\right)\left(1 + e^{-\frac{\beta F}{RT}(E_B - E_C)}\right) \qquad (9)$$

où E_c est le potentiel lorsque $x = 2$. Pour un réducteur „réversible" β est remplacé par $\alpha + \beta = 1$.

2. A partir des deux cas traités, on peut prévoir immédiatement les courbes potentiométriques des autres cas possibles.

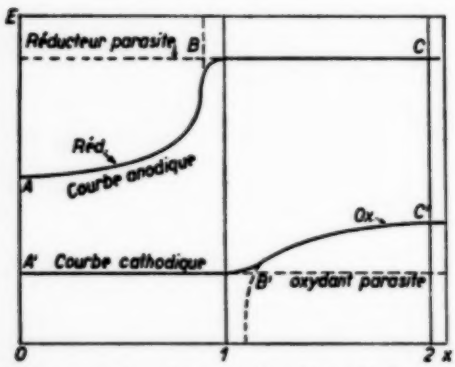


Fig. 5. Courbes potentiométriques obtenues au cours de la précipitation d'un réducteur par un oxydant

Supposons que l'on précipite un réducteur par un oxydant (incapable de l'oxyder). Dans ces conditions, les courbes potentiométriques anodiques et cathodiques correspondent respectivement au premier et au deuxième cas traité, avec la disposition relative représentée sur la Fig. 5.

Si l'on précipite un réducteur par un autre réducteur, l'anode oxyde le réducteur titré avant le point équivalent, le réducteur parasite au voisinage du point équivalent puis le réducteur titrant après le point équivalent (Fig. 6). Si l'électrode

Bibliographie p. 379

indicatrice fonctionnait comme cathode, elle garderait un potentiel fixe.

RÉACTION D'OXYDO-RÉDUCTION

Les courbes sont établies d'une manière analogue.

Réaction de dosage. La réaction est du type

$$\text{Réd.}_1 + \text{Ox.}_2 \rightleftharpoons \text{Réd.}_2 + \text{Ox.}_1$$

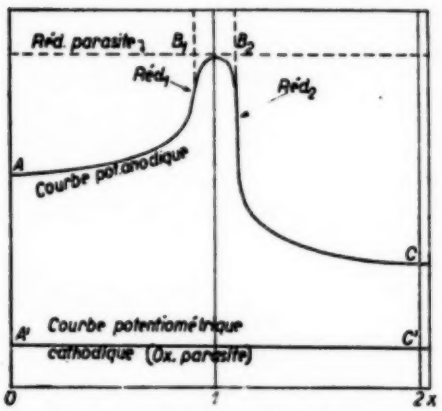


Fig. 6. Courbes potentiométriques obtenues au cours de la précipitation d'un réducteur par un réducteur

Dans le cas d'une réaction rigoureusement quantitative, les concentrations de chaque corps avant et après le point équivalent sont respectivement

c_o (1-x)	et	O	pour $\lvert\text{Réd.}_1\rvert$
O	et	(x-1)c_o	pour $\lvert\text{Ox.}_2\rvert$
xc_o	et	c_o	pour $\lvert\text{Réd.}_2\rvert$ et $\lvert\text{Ox.}_1\rvert$

Réaction indicatrice

Elle change généralement au cours du dosage. Ainsi à l'anode, il y a en général oxydation de Réd.$_1$, puis oxydation de Réd.$_2$ quand Réd.$_1$ a été consommé par la réaction de dosage (ou oxydation du réducteur parasite si celui-ci est plus énergique que Réd.$_2$).

Courbes potentiométriques avec deux systèmes „irréversibles"

Supposons qu'au cours du dosage les deux systèmes Réd.$_1$/Ox.$_1$ et Réd.$_2$/Ox.$_2$ restent „irréversibles" pour l'intensité imposée I_1.

D'après ce que nous avons expliqué[2] (page 179), la courbe de polarisation de chacun des systèmes résulte de la superposition des courbes de polarisation du réducteur seul et de l'oxydant seul. La courbe potentiométrique anodique pour Réd.$_1$ est donc la même que si Ox.$_1$ n'existait pas et de même pour Réd.$_2$.

La courbe potentiométrique que l'on aurait obtenue si Réd.$_1$ était seul avec une concentration c_o (1-x) est la même que dans le cas de la réaction de précipitation d'un réducteur (courbe *ABM* Fig. 7). La courbe potentiométrique de Réd.$_2$ seul est identique à celle obtenue lors de la précipitation d'un corps par un réducteur, mais translatée d'une unité d'abscisse (Réd.$_2$ apparaît maintenant dès le début et non pas après le point équivalent); au-delà du point équivalent le potentiel reste constant puisque la concentration de Réd.$_2$ reste constante (courbe *NBC*, Fig. 7).

A ces deux courbes nous pouvons ajouter la courbe potentiométrique du système parasite seul. Un raisonnement identique à celui de la page 363, permet de prévoir

la courbe potentiométrique anodique (courbe ABC Fig. 7). Dans le cas de cette figure, le réducteur parasite n'intervient pas, il ne le ferait que si B_p était au-dessous de B; l'équation (7) donnant l'abscisse du point B est encore valable, si l'abscisse de B n'est pas trop différente de 1.

Les différents facteurs expérimentaux agissent sur la forme de la courbe potentiométrique comme dans le cas d'un dosage par précipitation.

La courbe cathodique (Fig. 7) peut être établie par un procédé identique.

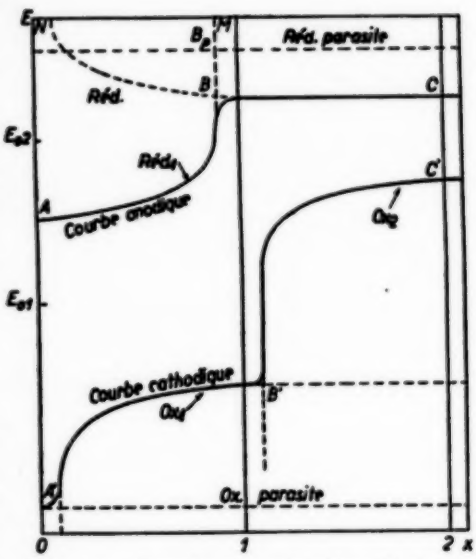


Fig. 7. Courbes potentiométriques obtenues au cours de l'oxydation d'un réducteur „irréversible" par un oxydant „irréverible"

Cas des systèmes „réversibles"

Supposons, à titre d'exemple, que le réducteur titré soit réversible. Nous ne pouvons plus considérer isolément Réd.$_1$ et Ox.$_1$ puisqu'ils réagissent à l'électrode simultanément à un même potentiel. Nous devons considérer la courbe de polarisation du système „réversible" Réd.$_1$/Ox.$_1$[2]:

$$E = \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{k'_1}{k_1} \frac{k_{d_1}}{k'_{d_1}} + \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{I - I'_{d_1}}{I_{d_1} - I} \qquad (10)$$

Dans cette équation, faisons $I = I_1$, $I_{d_1} = k_{d_1} F c_0 (1-x)$, $I'_{d_1} = -k'_{d_1} F x c_0$, nous avons l'équation de la courbe potentiométrique anodique que l'on aurait obtenue en l'absence de Réd.$_2$/Ox.$_2$, avant le point équivalent ($x < 1$). Elle peut être mise sous la forme

$$E = \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{k'_1}{k_1} + \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{x - \dfrac{I_1}{[I'_{d_1}]_0}}{1 - x - \dfrac{I_1}{[I_{d_1}]_0}} \qquad (11)$$

L'équation de la courbe potentiométrique cathodique se déduit de la précédente en remplaçant I_1 par $-I_1$.

En remarquant que $[I_{d_1}]_0 > 0$ et $[I'_{d_1}] < 0$, on voit que la courbe anodique (courbe ABM, Fig. 8) a une asymptote verticale pour $x = 1 - \dfrac{I_1}{[I_{d_1}]_0}$ comme pour un réducteur „irréversible" et la courbe cathodique (courbe $A'E$, Fig. 8) une asymptote verticale pour $x = \dfrac{-I_1}{[I'_{d_1}]_0}$ comme pour un oxydant „irré-

versible". Ceci est normal puisque les densités limites de diffusion ne dépendent pas de la réversibilité du système.

Après le point équivalent la courbe cathodique existe seule ($|\text{Réd.}_1| = 0$), elle correspond à un potentiel constant ($|\text{Ox.}_1| = c_o$) calculable par la même méthode (courbe EC', Fig. 8).

Les courbes potentiométriques du deuxième système sont inchangées. La combinaison des différentes courbes permet de prévoir les courbes anodique et cathodique du mélange (Fig. 8).

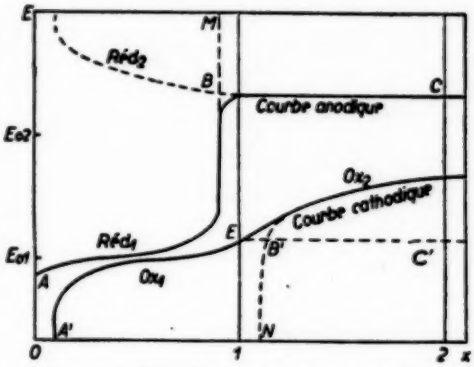


Fig. 8. Oxydation d'un réducteur „réversible" par un oxydant „irréversible"

Avant le point équivalent ces courbes présentent un point d'inflexion pour

$$x = \tfrac{1}{2} \pm I_1 \left(\frac{1}{[I'_{d_1}]_o} - \frac{1}{[I_{d_1}]_o} \right)$$

En ce point le potentiel est égal au potentiel normal E_1 du système 1.

L'abscisse du point B est maintenant donnée par l'équation

$$x_B = \frac{\left(1 - \frac{I_1}{[I_{d_1}]_o}\right) e^{\frac{F}{RT}(E_B - E_1)} + \frac{I_1}{[I'_{d_1}]_o}}{1 + e^{\frac{F}{RT}(E_B - E_1)}}$$

Lorsque la différence $E_B - E_1$ est suffisante cette équation tend vers

$$x_B \neq \left(1 - \frac{I_1}{[I_{d_1}]_o}\right)\left(1 - e^{-\frac{F}{RT}(E_B - E_1)}\right) \qquad (12)$$

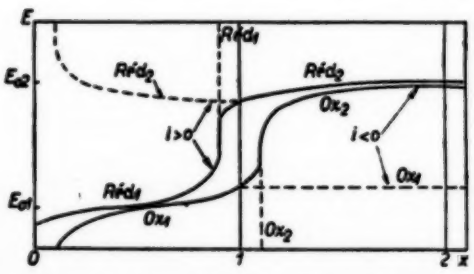


Fig. 9. Oxydation d'un réducteur „réversible" par un oxydant „réversible"

c'est-à-dire l'équation valable dans les autres cas de dosage, mais où le potentiel initial E_A est remplacée par le potentiel normal E_1.

Lorsque I_1 augmente, on observe maintenant toujours une augmentation de la différence $E_B - E_1$ puisque E_B croît seul.

L'abscisse de B' est toujours donnée par l'équation (9). Lorsque I_1 augmente, la différence $E_C - E_1$ diminue.

Bibliographie p. 379

Si Réd.$_2$ est maintenant également „réversible" on peut obtenir par une méthode analogue les courbes de la Fig. 9.

RÉACTIONS DE FORMATION DE COMPLEXE

Lorsque la dissociation du complexe est très rapide, la courbe $i = f(E)$ ne présente qu'une seule vague dont la hauteur est égale à la somme des intensités limites de diffusion du complexe et du corps complexé, et varie peu au cours du dosage. L'asymptote verticale de la courbe potentiométrique disparaît (elle correspondait à $I_1 = I_d$). Cette courbe prend l'allure des courbes potentiométriques à intensité nulle, avec un point d'inflexion au voisinage du point équivalent.

Si le complexe se dissocie infiniment lentement tout se passe comme si la solution contenait deux réducteurs (ou oxydants) indépendants l'un de concentration $c_o(1-x)$, l'autre (le complexe) de concentrat ion xc_o. Les résultats précédents sont applicables.

Dans les autres cas, l'équation $i = f(E)$ de la courbe de polarisation et l'équation de la courbe potentiométrique font intervenir la vitesse de dissociation du complexe. La théorie précédente ne s'applique pas.

UTILISATION DES COURBES POTENTIOMÉTRIQUES POUR UN DOSAGE

La différence de potentiel peut être mesurée soit entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, soit entre deux électrodes indicatrices.

Une seule électrode indicatrice

La différence de potentiel entre l'électrode indicatrice (cathode ou anode) et l'électrode de référence est égale à une constante près au potentiel de l'électrode indicatrice elle-même. La courbe de variation de cette différence de potentiel au cours d'un dosage n'est donc que l'une des courbes $E = f(x)$ obtenues précédemment et translatée verticalement.

Reprenons l'exemple de la précipitation d'un réducteur. Supposons que la condition $\frac{|\text{Réd.}|_{\text{P.E.}}}{c_o} < \frac{I_1}{[I_d]_o}$ soit vérifiée.

On peut voir d'après la Fig. 2, que si l'abscisse du point B est suffisamment voisine de 1, la courbe y présentera un point anguleux qui permettra de déceler la fin du dosage.

En première approximation lorsque $x_B \neq 1$ on peut écrire

$$x_B = \left(1 - \frac{I_1}{[I_d]_o}\right)\left(1 - e^{-\frac{\beta F}{RT}(E_B - E_A)}\right) \neq 1 - \frac{I_1}{[I_d]_o} - e^{-\frac{\beta F}{RT}(E_B - E_A)}$$

Si chacun des termes correctifs est inférieur à 0.1 %:

Bibliographie p. 379

$$\frac{I_1}{[I_d]_o} < 10^{-3} \qquad e^{-\frac{\beta F}{RT}(E_B - E_A)} < 10^{-3}$$

le point B est à moins de 0.2 % du point équivalent.

La dernière condition peut être écrite, en posant $\beta = 0.5$

$$E_B - E_A \geqslant \frac{0.18}{\beta} \text{ v ou } 0.36 \text{ v}$$

Lorsque le réducteur titré est „réversible" cette condition devient:

$$E_B - E_A \geqslant 0.18 \text{ v.}$$

Si la densité du courant imposée est suffisamment petite pour que la première condition $\left(\frac{|\text{Réd.}|_{\text{P.E.}}}{c_o} < \frac{I_1}{[I_d]_o}\right)$ ne soit pas vérifiée, deux cas peuvent se présenter (Fig. 3).

La courbe peut présenter un point d'inflexion qui permet de déceler le point équivalent, dans les conditions exigées par la potentiométrie classique.

Sinon, elle possède un point anguleux B d'abscisse

$$x_B = 1 - e^{-\frac{\beta F}{RT}(E_B - E_A)}$$

qui est donc situé à moins de 0.1 % du point équivalent si $E_B - E_A > \frac{0.18}{\beta}$ v (0.18 v si le réducteur était „réversible").

On peut montrer que ces conditions peuvent être mises sous une forme générale, valable dans tous les cas de dosages. Elles sont résumées dans le Tableau I qui donne les seuls cas possibles de dosages exact à 0.2 % près.

TABLEAU I

$\frac{c_{\text{P.E.}}}{c_o} < \frac{I_1}{[I_d]_o}$	$\frac{I_1}{[I_d]_o} < 10^{-3}$	$\Delta E > 0.18$ ou 0.36 v	le P. E. expérimental doit être pris
vérifié	vérifié	vérifié	au point anguleux
non vérifié		vérifié	au point anguleux
non vérifié			au point d'inflexion s'il en existe un (conditions d'exactitudes comme en potentiométrie classique)

Nous rappelons la signification des différents symboles:

$c_{\text{P.E.}}$ = concentration du corps titré au point équivalent;

c_o = concentration initiale du corps titré;

I_1 = densité (ou intensité) du courant imposé;

Bibliographie p. 379

ΔE valeur absolue de la différence entre le potentiel du point anguleux d'une part et le potentiel à l'extrémité de la branche de courbe qui arrive verticalement au point anguleux ($x = 0$ ou $x = 2$), ou le potentiel du point d'inflexion à pente minimum de cette même branche de courbe, d'autre part.

0.18 v ou 0.36 v: valeurs à employer selon que le système qui fixe la branche de courbe considérée est „réversible" ou „irréversible" pour la densité imposée I_1 (système du corps titré si cette branche de courbe est avant le point équivalent, celui du corps titrant dans l'autre cas).

$[I_d]_0$ densité (ou intensité) du courant limite de diffusion du corps titré ou du corps titrant, à la concentration c_0, selon que la branche de courbe qui fixe ΔE est située avant ou après le point équivalent.

Dans les cas non envisagés par le tableau la courbe présente en général un point d'inflexion comme une courbe potentiométrique ordinaire mais son abscisse est erronée.

Remarques. 1. En général, dans le cas ou l'on doit utiliser le point dinflexion, comme en potentiométrie classique, l'écart entre celui-ci et le point équivalent théorique dépend du caractère quantitatif de la réaction.

2. Dans le cas d'une réaction de précipitation d'un réducteur par exemple par un autre réducteur, la courbe présente en principe deux points anguleux successifs (voir page 366), on utilise celui qui vérifie les conditions précédentes. Si les deux points les vérifient, la courbe présente un point de rebroussement au point équivalent.

3. S'il y a plusieurs électrons échangés à l'électrode indicatrice, ΔE doit être remplacée par $n\Delta E$, n étant le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction la plus lente[2] (voir page 174), n est souvent inconnu, en le prenant égal à 1, on ne peut avoir qu'une condition trop rigoureuse.

4. Lorsque des oxydants et des réducteurs sont mis en jeu, il faut considérer la courbe potentiométrique cathodique et la courbe anodique. L'une d'elles peut être inutilisable alors que l'autre vérifie bien les conditions d'exactitude (voir par exemple la Fig. 8).

Cas de deux électrodes indicatrices

Au lieu de considérer la variation du potentiel d'une électrode indicatrice fonctionnant comme anode ou comme cathode, on peut utiliser les variations de la différence de potentiel entre deux électrodes indicatrices l'une fonctionnant comme anode, l'autre comme cathode. Cette différence de potentiel est égale à la différence d'ordonnées des courbes potentiométriques cathodique et anodique. On peut déduire par exemple de la Fig. 7 la courbe $E_A - E_C = f(x)$ de la Fig. 10. Cette méthode correspond à la méthode de „titrage polarographique différentiel" de REILLEY, COOKE ET FORMAN[10] ou à la „méthode électrométrique avec électrodes polarisées" de VAN NAME ET FENWICK[5].

Si l'on remarque sur la Fig. 7 que la partie verticale de la courbe anodique, correspond à une partie pratiquement horizontale de la courbe cathodique et réciproquement, on peut voir que les points anguleux B et B' de la courbe $E_A - E_C = f(x)$ de la Fig. 10 reproduisent les points anguleux B et B' des courbes anodique et cathodique de la Fig. 7.

Bibliographie p. 379

Les conditions d'exactitude restent donc valables pour chacun d'eux. Si elles sont vérifiées simultanément par les deux points, ceux-ci sont pratiquement confondus et la courbe présente l'apparence d'un point de rebroussement dont l'abscisse diffère de moins de 0.2 % de celle du point équivalent.

Elles peuvent n'être vérifiées que par un seul point, qui doit être utilisé comme point équivalent.

La condition $\triangle E > 0.18$ ou 0.36 v, s'applique toujours de la même façon à la branche $B'C$. Il est facile de voir qu'en première approximation, pour l'autre branche, qui présente un minimum en M, $\triangle E$ est peu différent de $|E_B - E_M|$.

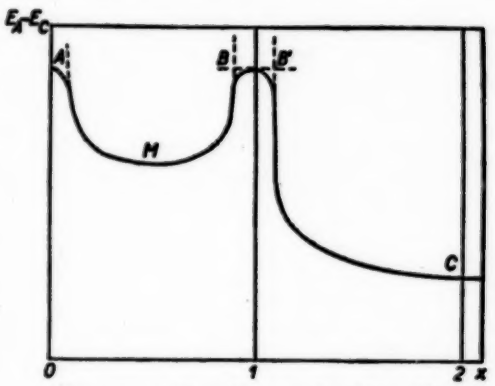


Fig. 10. Courbe potentiométrique obtenue au cours du dosage d'un réducteur „irréversible" par un oxydant „irréversible" en utilisant deux électrodes indicatrices

Remarques. 1. Cette méthode n'est vraiment pratique, que pour les réactions d'oxydo-réduction. Dans ce cas, la solution contient toujours simultanément au moins un oxydant et un réducteur, et les électrodes peuvent prendre chacune un potentiel stable.

Dans les autres cas, la solution peut, à un moment ne contenir aucun oxydant ou aucun réducteur participant au dosage. C'est le solvant qui intervient alors en donnant des potentiels instables.

2. Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction si la condition $\frac{c_{P.E.}}{c_0} < \frac{I_1}{[I_d]_0}$ n'est pas vérifiée, on peut montrer que la courbe présente encore un point de rebroussement lorsque les deux systèmes mis en jeu ont des „réversibilités" voisines. Autrement, il peut apparaître un maximum plus ou moins aplati qui se trouve loin du point équivalent. Dans les deux cas, la branche de courbe qui présente la plus grande variation de potentiel, possède un point d'inflexion, au voisinage du point équivalent.

3. Toujours dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction, l'ordonnée $E_A - E_C$ au point M représente l'écart qui existe entre le potentiel de réduction de Ox. et le potentiel d'oxydation de Réd. à la même concentration; il est d'autant plus grand que le système est moins réversible. Il en est de même pour l'ordonnée en C vis-à-vis du système $Réd._2/Ox._2$. La Fig. 10 correspond donc au dosage d'un système oxydo-réducteur par un système plus réversible, puisque l'ordonnée au point C est inférieure à celle du point M.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Electrode de référence

L'électrode de référence par définition a un potentiel constant. L'oxydant, le réducteur ou le mélange des deux qui fixe ce potentiel peut donc être quelconque (en particulier „réversible" ou „irréversible") pourvu qu'il ne participe pas à la réaction et que ce soit toujours lui qui impose sa courbe d'électrolyse puisque

Bibliographie p. 379

l'intensité est maintenue constante. Ces deux conditions simultanées peuvent être réalisées de deux façons différentes.

Dans une première méthode — classique — le système oxydo-réducteur „de référence" est séparé de la solution de dosage par un pont d'électrolyte qui empêche le mélange des deux solutions.

Mais on peut également dans certains cas particuliers utiliser un système auxiliaire dissous dans la solution même. De même, lorsque l'électrode de référence doit fonctionner comme anode, elle peut être constituée d'un métal attaquable plongeant dans la solution.

Ainsi un fil d'argent ou une électrode de mercure en contact direct de la solution additionnée de chlorure, s'oxydent à un potentiel constant si I est constant. Ceci suppose que le système auxiliaire s'oxyde à un potentiel inférieur au potentiel d'oxydation des corps mis en jeu pour imposer effectivement son potentiel d'oxydation. Ceci en limite beaucoup l'emploi.

Electrode indicatrice

On a intérêt à utiliser une grande électrode indicatrice: pour une même intensité imposée, la densité I_1 est plus petite et la condition d'exactitude plus facilement vérifiée (voir page 371). Parallèlement, pour une densité correcte, on peut avoir un courant I plus intense et plus facilement mesurable.

On a intérêt à utiliser une électrode tournante ou à agiter régulièrement la solution pour augmenter la densité limite de diffusion $[I_d]_o$.

Montage électrique

La source de courant est reliée à la cellule d'électrolyse par l'intermédiaire d'une résistance élevée (Fig. 11). Avec ce montage on peut écrire

$$I = \frac{\Delta V + E_A - E_C}{R + r + r'}$$

E_A et E_C étant les potentiels des électrodes par rapport à la solution et r la résistance de cette solution.

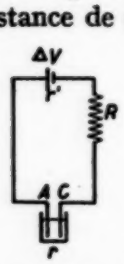


Fig. 11. Dispositif expérimental de la potentiométrie à intensité constante

Pour que I soit constant au cours du dosage, V et R doivent être suffisamment grands pour qu'on puisse négliger les variations de r et de E_A—E_C. En réalité, une variation de I de 5-10 % a peu d'importance sur la précision du dosage. Les variations de E_A—E_C sont en général inférieures à 0.6 v dans la partie intéressante de la courbe de dosage. Il suffit donc de prendre V égal à 6 ou 12 v. Une batterie d'accumulateur de 12 v convient bien. Pour avoir un courant de 1 μA une résistance R de 6 ou 12 $M\Omega$ est nécessaire, les variations de r sont alors négligeables.

Bibliographie p. 379

EXEMPLES D'APPLICATION

Précipitation du thiocyanate d'argent

Réaction de dosage: $Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow$

Réactions indicatrices: oxydation du thiocyanate, ou de l'eau (quand l'argent est en excès)

Electrode indicatrice: électrode de platine tournante.

Electrode de référence: électrode au calomel reliée à la solution par un pont d'électrolyte.

Nous avions déjà observé[3] au cours du dosage de l'argent par le thiocyanate l'existence d'un point anguleux sur la courbe de dosage potentiométrique. Nous l'avions alors attribué à une „limite d'électroactivité" de l'ion SCN^-, sans préciser davantage. Nous pouvons maintenant constater que ces résultats (Fig. 12) vérifient les conditions que nous venons d'établir.

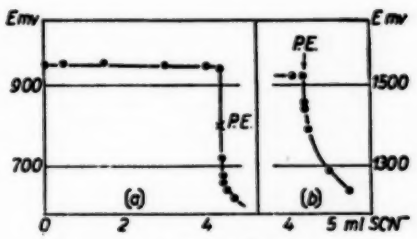


Fig. 12. Précipitation du thiocyanate d'argent. Courbe potentiométrique obtenue en utilisant une électrode de référence comme cathode

Ainsi, pour une concentration $c_o = 10^{-2}\ M$, l'intensité du courant limite de diffusion était de l'ordre de 10^{-3} A, en imposant une intensité de 5.10^{-6} A (Fig. 12 b), on peut calculer $\frac{I_1}{[I_d]_o} = 10^{-2.3}$

Par ailleurs, $|Ag^+| \cdot |SCN^-| = 10^{-10.9}$; $|SCN^-|_{P.E.} = 10^{-5.4}$

$$\text{et} \quad \frac{c_{P.E.}}{c_o} = 10^{-3.4}$$

Le point équivalent devait bien être pris au point anguleux. Comme $\triangle E$ était de l'ordre de 0.34 v $\neq$ 0.36 v l'erreur relative observée provenait surtout du terme $\frac{I_1}{[I_d]_o}$, elle ne pouvait dépasser $5 \cdot 10^{-3}$. L'expérience donnait une erreur de 0.2 %.

Avec une intensité imposée de $2 \cdot 10^{-7}$ A, (Fig. 12 a)

$$\frac{c_{P.E.}}{c_o} = 10^{-3.4} > \frac{I_1}{[I_d]_o} = 10^{-3.7},$$

la courbe présente un point d'inflexion au voisinage du point équivalent. Nous l'avions mis en évidence par le maximum de la fonction $\triangle E/\triangle V$. L'écart observé était de 0.3 %.

Ces mesures ont été reprises plus systématiquement. La Fig. 13 montre, à grande échelle, les variations du potentiel au voisinage du point équivalent, lorsqu'on titre le thiocyanate par l'argent. On peut faire les observations suivantes:

1. lorsque le courant augmente le saut de potentiel s'éloigne bien du point

Bibliographie p. 379

équivalent. Ainsi lorsque $S.I_1$ passe de $2.2 \cdot 10^{-5}$ A à $1.1 \cdot 10^{-4}$ (rapport 5) l'erreur passe de 0.28 ml à 1.34 ml (rapport 4.8).

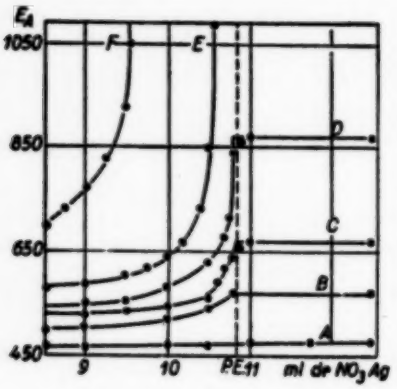


Fig. 13. Précipitation du thiocyanate d'argent. Les intensités imposées sont:

Courbe A: $1.2 \cdot 10^{-7}$A
Courbe B: $2.6 \cdot 10^{-7}$A
Courbe C: $6 \cdot 10^{-7}$A
Courbe D: $1.4 \cdot 10^{-6}$A
Courbe E: $2.2 \cdot 10^{-5}$A
Courbe F: $1.1 \cdot 10^{-4}$A

La cathode était une électrode de référence

Nous avons déterminé $[I_d]_0$ qui est de l'ordre de $4.5 \cdot 10^{-4}$ A. Pour la plus grande intensité imposée on aurait dû obtenir une erreur de 24% soit une erreur de 2.6 ml, double de celle observée.

Cette différence est due à ce que nous avons supposé la loi $[I_d]_0 = k_d F c_0$ vérifiée. Or pour une concentration aussi élevée que 10^{-2}, on constate que l'électrode de platine donne un courant inférieur à celui prévu à partir des concentrations inférieures. C'est ce qui fait prévoir une erreur trop grande.

2. Lorsque l'intensité croît, le saut de potentiel augmente, par ce que la courbe de polarisation $i = f(E)$ de l'eau (qui intervient après le point équivalent) est moins verticale que celle du thiocyanate. Ceci a été vérifié en traçant les courbes de polarisation avec la même électrode.

3. L'intensité imposée $S.I_1$ passe par une valeur optimum. Lorsqu'elle est trop petite, on ne peut pas déceler le point d'inflexion — comme on pourrait s'y attendre — parce que le saut de potentiel diminue trop.

Formation du complexe ferri-sulfosalicylique[4]

Réaction de dosage: $Fe^{+3} + H_2Sal. \rightleftharpoons FeSal^+ + 2\,H^+$

Réaction indicatrice: $Fe^{+3} + e \rightleftharpoons Fe^{+2}$

Electrode de référence: Electrode au calomel, séparée.

Electrode indicatrice: Electrode de platine tournante.

Conditions expérimentales: $c_0 = 5.1 \cdot 10^{-3}\ M$

$$S.I_1 = 7.5 \cdot 10^{-7}\text{ A} \qquad [I_d]_0.\ S \sim 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ A}$$

Au pH de la solution (1.1), l'équilibre utilisé pour le dosage a une constante apparente égale à $10^{-1.8}$. La réaction est donc très peu quantitative. Soit pour cette raison, soit parce que le complexe est en équilibre instantané avec ses ions (voir page 370) la courbe a l'aspect d'une courbe potentiométrique normale (Fig. 14).

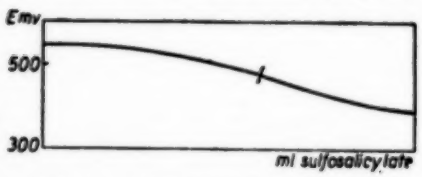


Fig. 14. Formation du complexe ferri-sulfosalicylique

Dosages par oxydo-réduction

Les courbes potentiométriques $E = f(x)$ ont été tracées au cours du dosage des ions ferreux par le permanganate ou le bichromate, des ions ferriques et des ions molybdiques par le titane trivalent, du thiosulfate par l'iode, de

l'eau oxygénée par le permanganate, avec une électrode indicatrice fonctionnant comme anode ou comme cathode[5, 6]. La méthode a également été utilisée pour des réactions successives.

Pour montrer l'influence de l'intensité imposée nous avons repris le dosage classique des ions ferreux par une solution cérique.

Réaction de dosage: $Fe^{+2} + Ce^{+4} \rightleftarrows Fe^{+3} + Ce^{+3}$

Réactions indicatrices: $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e$

puis $Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4} + e$

Electrode indicatrice: électrode de platine tournante ($S \sim 9$ mm^2)

Electrode de référence: électrode au calomel séparée

Conditions expérimentales: $c_o = 10^{-2}$ N pH ~ 1

La Fig. 15 représente les courbes potentiométriques obtenues avec différentes intensités imposées. On note encore que les courbes obtenues avec une intensité élevée (en valeur absolue) présente un point d'inflexion dont l'abscisse est d'autant plus différente de celle du point équivalent que I est plus grand (comparer à la Fig. 7).

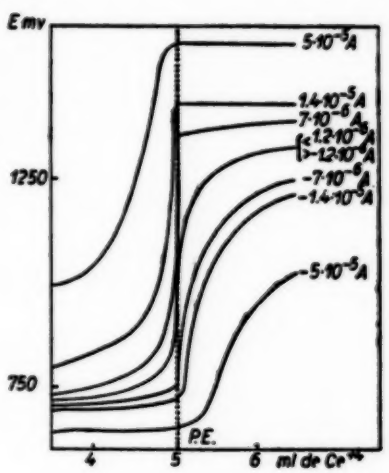


Fig. 15. Courbes expérimentales obtenues au cours de l'oxydation des ions Fe(II) par des ions Ce(IV) pour différentes intensités imposées. L'électrode auxiliaire est une électrode au calomel

Dosage de Mn(II) par le permanganate en milieu pyrophosphorique[8]

Réaction de dosage:

$4\ Mn^{+2} + 15\ H_2P_2O_7^{-2} + MnO_4^- + 8\ H^+ \rightleftharpoons 5\ Mn(H_2P_2O_7)_3^{-3} + 4\ H_2O$

Electrode de référence: au calomel.

Electrode indicatrice: de platine.

La Fig. 16 représente les différentes courbes obtenues avec des intensités variées.

L'auteur observe que les erreurs croissent linéairement avec I.

Ces erreurs sont certainement dues au rapport $\frac{I}{[I_d]_o}$ trop grand. Le courant résiduel observé par l'auteur ne joue probablement aucun rôle, le saut de potentiel au point équivalent apparent étant suffisamment grand (de l'ordre de 500 mv voir page 371). La différence observée selon que l'électrode fonctionne comme cathode ou comme anode provient de la différence de $[I_d]_o$ (ce n'est pas le même corps qui réagit à l'électrode).

5. *Dosages par oxydo-réduction avec deux électrodes indicatrices*

La méthode a été appliquée par exemple au dosage des sels ferreux par le bichromate, du thiosulfate par le cérium(IV) en présence d'iodure, au dosage du vanadate par les ions ferreux[9].

Bibliographie p. 379

La Fig. 17 représente la courbe obtenue au cours du dosage d'une solution ferreuse 10^{-2} *M*, par une solution cérique à pH 1. Les électrodes ont 0.1 cm^2 de surface et l'intensité imposée est de $2 \cdot 10^{-6}$ A ou $1.4 \cdot 10^{-5}$ A. Pour cette dernière intensité, le point de rebroussement est remplacé par un maximum assez large.

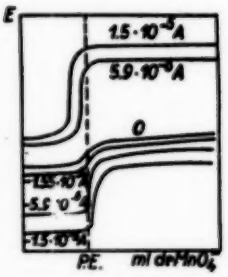


Fig. 16. Courbes potentiométriques du dosage de Mn (II) par MnO_4^- en milieu pyrophosphorique (d'après G. DUYCKAERTS)

Caractéristiques de la méthode

La potentiométrie à intensité constante présente un grand avantage: lorsqu'en potentiométrie classique un corps ne donne pas de potentiel ou n'en donne un qu'au bout d'un temps très long, la potentiométrie à courant constant permet souvent par une technique voisine de le doser ou d'étudier ses réactions.

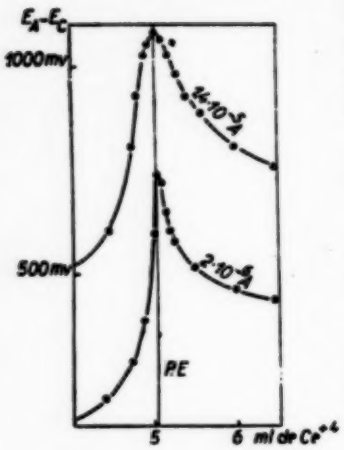


Fig. 17. Courbes potentiométriques obtenues avec deux électrodes indicatrices au cours de l'oxydation de Fe(II) par Ce(IV)

Cet avantage est particulièrement sensible dans les dosages par précipitation.

En outre, le montage peut être plus simple lorsqu'on utilise une deuxième électrode indicatrice à la place d'une électrode de référence.

Le saut de potentiel est souvent plus net qu'en potentiométrie classique. Cependant, il faut se rappeler que lorsqu'avec celle-ci le saut de potentiel devient trop petit pour être facilement utilisable, la réaction de dosage n'est pas suffisamment quantitative, la courbe potentiométrique à intensité constante reprend alors la forme d'une courbe potentiométrique classique et n'est pas plus facilement utilisable. En particulier si elle présente un point d'inflexion, celui-ci est plus ou moins éloigné du point équivalent théorique.

RÉSUMÉ

Nous avons, dans un article précédent précisé certaines propriétés des courbes de polarisation. Nous utilisons maintenant ces résultats pour prévoir dans quelles conditions expérimentales, la potentiométrie à intensité constante permet d'effectuer des dosages exacts. Les deux principaux facteurs sont:

1. le rapport de la densité de courant imposée à la densité du courant limite de diffusion du corps titré au début du dosage;
2. les positions relatives des courbes de polarisation des différents corps mis en jeu et du solvant.

SUMMARY

In a previous article certain properties of polarisation curves were described. Now those results are used to deduce the experimental conditions under which

Bibliographie p. 379

the potentiometry, at constant intensity, gives accurate determinations.

The two principal factors are:

1. The ratio of the density of applied current to the density of the limiting current of diffusion of the titrated bodies at the beginning of the determination;
2. The relative positions of the polarisation curves of the different bodies put into play and of the solvent.

ZUSAMMENFASSUNG

In einer früheren Mitteilung haben wir gewisse Eigenschaften der Polarisationskurven beschrieben. Die erzielten Ergebnisse werden nun verwertet um vorauszusehen, unter welchen Versuchsbedingungen die Potentiometrie bei konstanter Intensität genaue Bestimmungen ermöglicht.

Die beiden Hauptfaktoren sind:

1. Das Verhältnis der angelegten Stromdichte zur Dichte des Grenzdiffusionsstromes des titrierten Körpers zu Beginn der Bestimmung.
2. Die relative Lage der Polarisationskurven der verschiedenen Körper und des Lösungsmittels.

BIBLIOGRAPHIE

1 Voir par exemple: J. COURSIER, *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 77.
2 R. GAUGUIN, G. CHARLOT ET J. COURSIER, *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 172.
3 R. GAUGUIN, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 200.
4 C. BERTIN, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 1.
5 R. G. VAN NAME ET F. FENWICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 19.
6 H. H. WILLARD ET F. FENWICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2516.
7 H. H. WILLARD ET F. FENWICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 623.
8 G. DUYCKAERTS, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 233.
9 H. H. WILLARD ET F. FENWICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2504; 45 (1923) 84, 928, 933.
10 N. H. FURMAN ET E. B. WILSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 277. C. N. REILLEY, W. D. COOKE ET N. H. FURMAN, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1223.

Reçu le 24 mai 1952

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE INDIRECT DE L'ION POTASSIUM

par

D. MONNIER ET Z. BESSO

Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie, Université, Genève (Suisse)

I. INTRODUCTION

Le dosage direct de l'ion potassium au polarographe présente de sérieux inconvénients dont le plus marquant vient du fait que le potentiel de réduction de cet ion est très élevé. Dans ces conditions, un grand nombre d'ions et de molécules gênent la détermination quand leur concentration est trop élevée par rapport à celle du potassium. En outre, les autres métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux donnent des vagues dans le voisinage immédiat de celle du potassium, ils doivent donc être éliminés quantitativement avant la détermination polarographique. Pour éviter ces difficultés, nous proposons une méthode indirecte de dosage.

La dipicrylamine (hexanitrodiphénylamine) forme avec le potassium un composé rouge assez peu soluble dans l'eau (10^{-3} à 20° C). Ce réactif est utilisé en gravimétrie[1], en volumétrie[2], en colorimétrie[1] et en ampérométrie[3] pour le dosage du potassium. Il est assez spécifique; le sodium, le calcium, le magnésium, le lithium ne gênent pas, pour autant que leur concentration ne dépasse pas 15-20 fois celle du potassium. Par contre, l'ammonium, le baryum, le rubidium, le césium et le thallium doivent être éliminés.

La dipicrylamine et ses sels solubles se prêtent particulièrement bien à un dosage polarographique, car la réduction de ces composés se fait à un potentiel peu élevé ($E^1/_2 \approx -0.45$) et parce que la courbe courant-voltage présente une vague bien dessinée, dont la hauteur, proportionnelle à la concentration, peut être mesurée avec précision.

Lors de la mise au point de cette méthode, nous avons rencontré un certain nombre de difficultés provenant principalement de la solubilité relative du dipicrylaminate de potassium, cause d'importantes erreurs, à laquelle vient s'ajouter celle due à la variation de cette solubilité avec la température. Enfin, la précipitation parfois longue et incomplète de ce composé donne, si elle n'est pas conduite de façon rigoureuse, des résultats peu reproductibles.

Bibliographie p. 384

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE ET APPAREILLAGE

Du fait de la solubilité relative du dipicrylaminate de potassium, nous avons procédé comme suit, nous inspirant de la méthode colorimétrique de KOLTHOFF ET BENDIX (*cit. loc.*); le réactif utilisé pour la précipitation du potassium à la température choisie pour le dosage, est saturé en dipicrylaminate de potassium, il renferme en outre, une concentration constante de dipicrylaminate de sodium (10^{-2} *M*). On effectue la polarographie du réactif avant et après l'addition de l'échantillon à doser. La différence de hauteur de vague, qui correspond à la quantité de dipicrylamine précipitée avec le potassium, permet de déterminer la concentration de ce dernier. En pratique, on procède un peu différemment. Il est indispensable, pour obtenir de bons résultats, de travailler à température constante. Tous les essais ont été effectués au polarographe Radiomètre avec l'électrode à gouttes de mercure.

Sensibilité 3-100-100. Damping 5. Temps de goutte 4 à 5 secondes. Température 20° C. Hauteur de mercure: 40 cm.

3. ÉTUDE DU RÉACTIF ET DE LA PRÉCIPITATION DU DIPICRYLAMINATE DE POTASSIUM

Dans la mise au point du dosage du potassium, on doit tenir compte d'une part, de la solubilité relative du dipicrylaminate de potassium et, d'autre part, du fait que cette solubilité varie beaucoup avec la température. Selon KOLTHOFF, elle est de $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 0° C et $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l à 25° C, c'est pourquoi le réactif doit être saturé de dipicrylaminate de potassium à la température choisie pour le dosage (20° dans notre cas). A cette solution, on ajoute une quantité déterminée et fixe de dipicrylaminate de sodium. Pour fixer cette dernière, nous avons entrepris une série d'essais à diverses concentrations. On constate que le dosage du dipicrylaminate de sodium est encore possible à la concentration 10^{-4} *M*. A une telle dilution l'addition de traces de potassium provoqueraient déjà une sensible diminution de la hauteur de la vague, si l'on pouvait obtenir une précipitation totale du dipicrylaminate de potassium en excès. Il serait alors possible de doser quelques γ de potassium dans un volume de 10 à 15 ml. La solubilité relative de ce composé, de même que sa précipitation difficile en solution fortement diluée, même si celles-ci sont saturées, rend le problème de dosage de traces difficile. Des recherches sont entreprises à ce sujet.

Pour les déterminations courantes et rapides, il est nécessaire d'utiliser un réactif plus concentré en dipicrylaminate de sodium. Afin d'établir de façon rigoureuse les conditions de dosage, nous avons étudié le temps de précipitation du dipicrylaminate de potassium en fonction de la concentration du réactif en dipicrylaminate de sodium. Pour ce faire, à un réactif saturé en dipicrylaminate de potassium, renfermant en outre le dipicrylaminate de sodium à la concentration 10^{-3} *M*, on ajoute 1 mg de sulfate de potassium à 10 ml de réactif,

Bibliographie p. 384

soit environ $5.5 \cdot 10^{-4}$ *M*. La précipitation, suivie au polarographe, donne les résultats suivants:

Temps de précipitation (en heures)	1/4	1/2	1	2	18	28	72
Hauteur de la vague (en mm)	74	70	67	65	60	53	53

Température des essais: 20° C. $S = 3.100.100$

La précipitation n'est complète qu'après 28 heurs. Si l'on effectue des essais identiques avec des solutions dont la concentration en dipicrylaminate de sodium est de 10^{-2} *M*, la précipitation est totale après 12 heures. Pour obtenir des polarogrammes permettant un dosage précis du potassium, il est recommandé de diluer 10 fois cette solution après précipitation de potassium et après filtration du dipicrylaminate formé. Nous avons aussi entrepris des essais de précipitation dans la glace, mais les résultats ne sont pas satisfaisants.

L'ion hydrogène intervient dans la réduction polarographique des dérivés nitrés, aussi est-il nécessaire de travailler en milieu tamponné. Les essais systématiques nous ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus au pH = 9, en présence d'un tampon constitué par un mélange d'acide chlorhydrique et de borax.

Préparation du réactif

On introduit, dans un ballon de 100 ml, 0.4392 g de dipicrylamine et 0.53 g de carbonate anhydre de sodium. On complète au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. On agite énergiquement jusqu'à dissolution totale, puis on ajoute un excès de dipicrylaminate de potassium (environ 0.5 g). Ce dernier composé est obtenu en faisant réagir, sur une solution saturée à froid de sulfate de potassium, un excès de dipicrylaminate de sodium. On laisse déposer quelques heures, on filtre et on lave soigneusement avec de l'eau bidistillée glacée.

Le réactif, saturé en dipicrylaminate de potassium, renfermant le dipicrylaminate de sodium à la concentration 10^{-2}, doit être conservé à la température choisie pour les opérations ultérieures.

Dosage du potassium: mode opératoire

Toutes les opérations s'effectuent à température constante. La prise doit renfermer 0.3 à 2 mg de potassium. On évapore à sec dans une petite capsule, puis on ajoute 5 ml de réactif filtré. On agite bien et on laisse déposer 12 heures à température constante. La filtration sur papier filtre ne donne pas de bons résultats par suite probablement de phénomènes d'adsorption. Nous avons adopté le système préconisé par KOLTHOFF ET BENDIX, *cit. loc.* Au moyen d'une pipette de pré-

Bibliographie p. 384

cision, on prélève un volume déterminé du liquide filtré (2.5 ml par exemple), qu'on introduit dans un ballon jaugé de volume dix fois supérieur (25 ml). On ajoute 5 ml de tampon constitué par 4.75 ml de borate $M/5$ et 0.25 ml d'acide chlorhydrique $M/10$, et on complète au volume par de l'eau bidistillée. On verse une partie de cette solution (10 à 15 ml) dans une cuve polarographique puis on fait passer un courant d'hydrogène ou d'azote pendant 5 à 10 minutes, tout en maintenant la température constante. On verse dans la cuve le mercure qui recouvre le fond de celle-ci et constitue l'anode. On rince le capillaire avec la solution à doser et on polarographie. La hauteur du saut est fonction de la concentration du potassium. Cette dernière est obtenue de deux façons: par la courbe d'étalonnage ou par comparaison.

Par la courbe d'étalonnage. Cette dernière s'obtient au moyen du réactif susmentionné auquel on ajoute des quantités variables d'une solution étalon renfermant 0.2229 g de sulfate de potassium pour 100 ml (soit 1 mg par ml). La prise doit toujours être évaporée à sec. Pour obtenir des valeurs reproductibles, il est nécessaire d'observer un certain nombre de précautions, en particulier, il faut maintenir une température constante et faire une nouvelle courbe d'étalonnage chaque fois qu'on change de réactif ou que celui-ci a subi des variations de température. Les prises doivent être effectuées avec une microburette de précision. Nous donnons, à titre documentaire, la courbe d'étalonnage que nous avons obtenue (à 20° C). Il est évident que chaque analyste doit établir sa propre courbe.

Concentration de K en mg/ml	0	0.08	0.1	0.2	0.24	0.3
Hauteur de la vague en mm	97	80	75	55	47	37

$s = 3.100.50$

Par comparaison. Si on ne possède pas de thermostat ou si l'on craint de ne pouvoir travailler dans des conditions rigoureusement constantes, il est préférable de procéder comme suit: par une analyse semi-quantitative rapide ou parfois même par le simple examen de la coloration de la solution, on évalue la concentration de l'échantillon en potassium. Puis, on effectue l'analyse de l'échantillon et celle de deux solutions renfermant l'une un peu moins, l'autre un peu plus de potassium (quantités connues) que celui-ci. On obtient ainsi de bons résultats, même si le réactif s'est quelque peu modifié.

Précision, sensibilité et limites d'application de la méthode

Nous avons effectué, selon la méthode de comparaison et sans thermostat, une série d'analyses dont nous donnons les résultats dans le Tableau I:

Bibliographie p. 384

TABLEAU I

Prise en mg de K	mg de K trouvé		erreur %
0.64	0.61	—0.03	4.7
0.70	0.68	—0.02	2.4
0.89	0.92	+0.03	3.3
1.05	1.05	0.00	0
1.25	1.25	0.00	0
1.25	1.23	—0.02	1.6
1.35	1.37	+0.02	1.5
1.72	1.70	—0.02	1.2

Dans les conditions de l'analyse, la précision va de 5 % à 1.2 % pour des valeurs de potassium comprises entre 0.6 à 2 mg. Les résultats peuvent encore être améliorés par l'emploi d'un thermostat. La précision est meilleure lorsqu'on prend des quantités de potassium comprises entre 0.7 et 2.5 mg. Toutes les prises que nous avons faites ont été portées au volume de 25 ml après évaporation à sec, dont 10 à 15 ml ont été utilisés pour la polarographie. Il est évident que l'on peut encore augmenter la sensibilité de la méthode en travaillant avec des volumes plus faibles, 0.5 ml par exemple, ce qui permet alors de doser quelque 60 γ de potassium avec une précision de 2 à 6 %. Si c'était nécessaire, il serait possible de doser 6 γ en effectuant la polarographie sur une ou deux gouttes de liquide. Dans ce cas, il faudrait mettre au point une méthode spéciale de filtration.

RÉSUMÉ

Une méthode polarographique indirecte de dosage du potassium a été établie. Elle est basée sur la diminution de la hauteur de la vague due à la dipicrylamine avant et après l'addition du potassium à doser à la précision moyenne de 3 %. On peut doser 0.5 à 2 mg de potassium.

SUMMARY

An indirect polarographic method for the determination of potassium has been established. It is based on the difference in height of the wave due to dipicrylamine before and after addition of the potassium which has to be determined. 0.5-2 mg potassium can be determined with an average accuracy of 3 %.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine indirekte polarographische Bestimmungsmethode für Kalium wurde entwickelt. Sie gründet sich auf den Höhenunterschied der Dipicrylamin-Welle vor und nach Zugabe des zu bestimmenden Kaliums. Man kann 0.5 bis 2 mg K mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 3 % bestimmen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] I. M. KOLTHOFF ET G. H. BENDIX, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 94.
[2] J. KIELLAND, *Ber.*, 71 B (1938) 220.
[3] E. AMDUR, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 731.
[4] B. SANDBERG, *C. A.*, 41 (1947) 349b; *Svensk Kem. Tid.*, 58 (1946) 197.

Reçu le 14 juin 1952

SOCIETY OF PUBLIC ANALYSTS AND OTHER ANALYTICAL CHEMISTS

Biological Methods Groups

The Summer Meeting of the Biological Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists took the form of a visit to the premises of Messrs. Boots Pure Drug Co. Ltd. The party was met at Nottingham Station at 2.50 p.m. on Thursday, June 12th, 1952, and conveyed by coach to West Bridgford, where a great variety of work in progress in the Pharmacology, Bacteriology and Bioassay Divisions was open to inspection. In the evening an informal dinner was held at Grange Farm Road House, Toton.

Next day the party visited the Beeston factory and saw something of the manufacturing side and the organisation of quality control. Lunch was very kindly provided by Messrs. Boots in the delightful surroundings of Thurgaton Priory where the work of the Veterinary Science Division was seen in the afternoon. Finally a scientific session was held, at which the following papers were presented:

The Assay of Adrenaline in Adrenaline Cream, by G. F. SOMERS.

The Assay of Pertussis Vaccines for Antigenicity and Toxicity, by P. W. MUGGLETON.

It was unfortunate that shortage of time prevented a discussion of the second paper, and a demonstration *Evaluation of Histamine-Release by Skin Tests in Volunteers, introducing a rapid method for measuring small irregular areas*, by H. O. J. COLLIER and BARBARA MACAULEY, could not be given for the same reason. The meeting concluded with a vote of thanks moved by the Chairman of the Group, to the Directors of Boots and all the members of their staff who had contributed to the success of the Meeting.

Summary of *The Assay of Adrenaline in Adrenaline Cream*, by G. F. SOMERS, B. Sc., Ph. D.

A method was described for the extraction of adrenaline from adrenaline cream prior to biological assay. A comparison was made between assays of adrenaline carried out on hexamethonium treated cats with those carried out on spinal cats. The spinal cat gave a preater grecision. Results obtained on a number of commercial preparations of adrenaline cream were described.

North of England Section

An Ordinary Meeting of the North of England Section was held at the Engineers' Club, Albert Square, Manchester, on Saturday, April 26th, 1952, at 2 p.m.

The Vice-Chairman, Mr. T. W. LOVETT, F.R.I.C., presided over an attendance of 58. The following paper was presented and discussed: *Some New Methods in Analytical Chemistry*, by R. BELCHER, B. Sc., F.R.I.C., F. Inst. F.

Synopsis of paper

New Indicators — Some new redox indicators.
New Titrants — Oxidimetric and reductimetric reagents.
New Precipitants — Some recent organic reagents.
Advances in the determination of a few selected elements.

The Fifteenth Summer Meeting of the North of England Section was held at the Imperial Hotel, Llandudno, from Friday, June 13th, to Monday, June 16th, 1952. The Chairman, Mr. A. A. D. COMRIE, B. Sc., F.R.I.C., presided over an attendance of 40.

On Saturday morning a most interesting paper was read by Dr. H. HASLAM, F.R.I.C., on *The Analyst in the Plastics Industry* incorporating a number of exhibits of plastic products now in common use.

On Saturday evening the party visited a place of entertainment, and on Sunday afternoon a tour of the district was made by motor coach.

REVUE DE LIVRE

Substances naturelles de synthèse. Préparation et méthodes de laboratoire. — Collection publiée sous la direction de L. VELLUZ. Préface de C. DUFRAISSE — Masson et Cie, 1951 — Volume I, 141 pages, 1200 fr. broché. Volume II, 138 pages, 1250 fr. broché. Volume III, 156 pages, 3 figures, 1400 fr. broché, 1750 fr. cartonné.

Cette nouvelle collection dont nous voyons paraître les trois premiers fascicules, se fait remarquer avant tout par une présentation de synthèses de produits organiques intéressant surtout la biologie et figurant dans la nature. La rédaction est faite sans préoccupation d'unité, de plan didactique; il s'agit d'un choix d'ailleurs heureux de préparations minutieusement décrites, agrémentées de notes intéressantes et de renseignements techniques précieux. Les auteurs MM. J. MATHIEU, A. PETIT, P. POIRIER ET L. VELLUZ sont bien entraînés à la synthèse organique dans l'un des plus grands établissements pharmaceutiques du monde. A leurs qualités d'organiciens et d'analystes réputés, ils ont ajouté leur talent d'artiste; le mot n'est trop fort pour édifier de telles molécules et il serait assez piquant, après avoir vu les „Organic syntheses" traduites en français, de retrouver d'ici quelque temps ces excellentes monographies adaptées en anglais. La présentation est excellente et met singulièrement en relief le travail souvent personnel des auteurs.

Voici, par exemple, la composition du Tome III: *Préparations*-acide DL-glutamique, DL-dihydroxy-phénylalanine, équilénine, estradiol, estrone, DL-ornithine, oxythiamine, thiamine; *Méthodes*-cyclisation triazolique, synthèse des *a*-amino-acides; *Note pratique*: détermination du point de fusion.

CLÉMENT DUVAL (Paris)

AN ISOMER OF *p*-DIMETHYLAMINOBENZALRHODANINE AS A COLOUR REAGENT FOR SILVER AND MERCURY

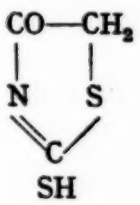
by

E. PEDLEY

North Western Forensic Science Laboratory, Preston (England)

During studies on the chemistry of the azole series, COOK, HEILBRON AND LEVY[1] first described 2-mercaptothiazol-5-one (I) which is isomeric with rhodanine (II).

I



II

Like rhodanine, 2-mercaptothiazol-5-one readily condenses with aldehydes and the compound formed with *p*-dimethylaminobenzaldehyde has been tested for activity as a spot reagent for silver and mercury.

The parent thiazolone was prepared according to the method described by COOK *et al.*[1], and the *p*-dimethylaminobenzaldehyde compound was formed from this by refluxing equimolecular quantities of the compounds in glacial acetic acid for one hour, cooling and recrystallising the product from ethanol. Since this work was commenced a method of preparation essentially similar to this has been described by COOK, HUNTER AND POLLOCK[2].

2-mercapto-4-*p*-dimethylaminobenzalthiazol-5-one exists in rectangular plates of a red colour, melting point 207-208°, readily soluble in ethanol, acetone etc.

For sensitivity determinations a 0.05% solution of the compound in alcohol was used and compared throughout with a saturated solution of dimethylaminobenzalrhodanine in acetone. Solutions of silver and mercury in dilute acid solutions give a red-purple precipitate with the thiazolone derivative similar to that obtained with the rhodanine isomer. The colour obtained is rather more reddish in colour than that obtained with the older reagent. Test tube and spot paper

References p. 389

techniques were applied to the thiazolone reagent and in each case parallel tests with the rhodanine derivative were carried out using the technique advocated by FEIGL[3].

In the test tube technique, 5 ml of solutions of silver in 0.2 *N* nitric acid containing down to 0.2 gamma of silver were treated with 0.3 ml of the thiazolone reagent solution. The mixture was allowed to stand five minutes when the excess reagent was removed by shaking vigorously with 2 ml of ether. A positive result (*i.e.* a red precipitate at the interface) was obtained with as little as 0.5 gamma of silver.

In the spot paper technique a drop of the reagent solution was allowed to dry on a Whatman No 120 filter paper and 0.05 ml of a silver solution in 0.2 *N* nitric acid was slowly added by means of a microhypodermic syringe. The paper was partly dried and the excess reagent washed out by warming with ethanol. Positive reactions were obtained with as little as 0.02 gamma of silver per 0.05 ml of solution. Thus under these conditions the limit of identification for silver is 0.02 gamma and the concentration limit, 1 in 2,500,000. This is comparable with the figures given (FEIGL, *op.cit.*) for the rhodanine derivative.

The sensitivity of the reagent for mercury was also found to be comparable with that of the rhodanine isomer but in increasing concentration of acid the sensitivity is rapidly decreased and at *N* or more the reaction is suppressed altogether, even with a concentration of mercury as high as 10 mg per ml. This diminution of sensitivity is also manifest in the case of silver but is much less marked. At a nitric acid concentration of *N*, 5 gamma of silver in 0.05 ml of solution is detectable by the spot paper technique.

Attempts were made to apply the thiazolone reagent to published quantitative techniques. Thus it was tried in the method advocated by SCHOONOVER[4] but it was found that under the condition of the reaction, *i.e.* contact with nitric acid for thirty minutes, the reagent was decomposed to give a fine precipitate with a greenish fluorescence. This method, however, even in its original form has been severely criticised by ALLEN AND HOLLOWAY[5] who maintain that the procedure is impracticable. A more promising method for the determination of small quantities of silver is that of RINGBOM[6] in which the silver-*p*-dimethylaminobenzalrhodanine complex is separated, washed with boiling alcohol, dissolved in aqueous potassium cyanide solution and the yellow colour produced measured photometrically. While this method gives excellent results with *p*-dimethylaminobenzalrhodanine with the present reagent it was found that the silver complex was too soluble in boiling alcohol for it to be used in this procedure.

SUMMARY

2-Mercapto-4-*p*-dimethylaminobenzalthiazol-5-one, an isomer of *p*-dimethylaminobenzalrhodanine has been investigated as a spot reagent for silver and mercury. Its limit of identification for both metals is comparable with the latter reagent but is rapidly reduced in increasing acid concentration in the case of mercury. It cannot be used in place of the rhodanine compound in published quantitative procedures.

References p. 389

RÉSUMÉ

Le 2-mercapto-4-*p*-diméthylaminobenzalthiazol-5-one, isomère de la *p*-diméthylaminobenzalrhodanine, a été étudié comme réactif de l'argent et du mercure. La sensibilité de ce réactif pour les deux éléments est comparable à celle de la *p*-diméthylaminobenzalrhodanine, mais dans le cas du mercure, elle diminue rapidement lorsque la concentration en acide augmente. Ce réactif ne peut pas remplacer le dérivé de la rhodanine dans les méthodes quantitatives existantes.

ZUSAMMENFASSUNG

2-Mercapto-4-*p*-dimethylaminobenzalthiazol-5-one, ein Isomer von *p*-Dimethylaminobenzalrhodanin wurde als Tüpfelreagens auf Silber und Quecksilber geprüft. Die Erfassungsgrenze ist für beide Metalle beim neuen Reagens ähnlich wie beim alten, doch nimmt die Empfindlichkeit für Quecksilber bei steigender Säurekonzentration rasch ab. Das neue Reagens kann nicht an Stelle der Rhodaninverbindung bei den bekannten quantitativen Verfahren verwendet werden.

REFERENCES

1 A. H. Cook, S. I. Heilbron and A. L. Levy, *J. Chem. Soc.*, (1948) 201.
2 A. H. Cook, G. D. Hunter and J. R. A. Pollock, *ibid.*, (1950) 1896.
3 F. Feigl. *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 3rd ed. 1947, p. 44.
4 I. G. Schoonover, *J. Res. Bur. Standards*, 15 (1935) 377.
5 J. H. Allen and D. G. Holloway, *Nature*, 166 (1950) 274.
6 A. Ringbom, *Acta. Acad. Aboensis. Math. et Phys.* 14 (1944) 16, *C. A.* 41 (1947) 7303.

Received August 22nd, 1952

ON THE MICROSCOPIC DISTINCTION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM

by

C. J. VAN NIEUWENBURG AND J. W. L. VAN LIGTEN
Laboratory of Microanalysis of the Technical University, Delft (Netherlands)

1. The case presented itself to us to make sure that a certain preparation was a zirconium compound and not the corresponding hafnium compound. Although the latter was extremely unlikely, it was necessary to obtain absolute certainty. Now it is evident that this question could easily be answered by spectrographic means. Nevertheless we thought it worth while to see whether the problem could also be solved by ordinary microscopic means, if only because, if so, it would probably take less time.

It is well known that as a rule the crystal types of zirconium and hafnium compounds are very similar. Indeed we found that the crystals of $K_4[Zr(C_2O_4)_4].4aq$, as generally used for the identification of zirconium, show practically the same form as those of the corresponding hafnium compound. Although there are some very slight differences in their growth, they do not admit of a reliable identification of each of them. With the complex fluorides $K_2[ZrF_6]$ and $Rb_3[ZrF_7]$ we found the same state of affairs.

However we found quite a marked difference in the behaviour of Zr and Hf towards the reagent of MARTINI[1], as given in CHAMOT AND MASON'S[2] well-known handbook, quinoline and ammonium thiocyanate. This reaction may not as a rule be particularly attractive, as the results are largely dependent on minute details of the way of carrying it out, but for the present case it is quite useful.

2. As both $ZrOCl_2$ and $HfOCl_2$ are only very slightly soluble in conc. HCl, we prefer first of all to bring the preparations under examination into the form of the corresponding sulphates by fuming on the object-glass with a small drop of conc. H_2SO_4. It is necessary to evaporate completely the excess of acid, of course without decomposing the sulphates.

3. When we carried out the reaction with the residue exactly in the way as described by CHAMOT AND MASON, we found a difference in the crystal form, but only of the very first crystals which are being formed.

The residue is taken up into a normal drop of HCl, 1 : 2. Then a drop, not quite half the size of the test drop, of the quinoline reagent (6 vol. quinoline, 4 conc.

References p. 392

HCl, 4 water) is added. Mix thoroughly. Beside this drop is placed a drop of a saturated solution of NH_4CNS, about the same size as the drop of the quinoline reagent. Now allow the latter drop, by means of a platinum needle, slowly to flow into the first one, and bring the object-glass under the microscope without delay. No further stirring is advisable. Small oil drops are formed at once, but after 1-3 minutes crystals start to grow out of these.

This is the critical moment. With hafnium we often found among the very first crystals some small, many-pointed stars, which we never saw with zirconium.

Fig. 1. Hafnium crystals. V = 80 ×. Ordinary light.
The crystals are slightly out of focus to show the oil drops, out of which they have been formed.

The latter always start as oblong, irregular, more or less spindle-shaped plates. After about one minute the difference is no longer visible, both preparations forming practically the same dendrites and incomplete, colourless or pale brown rosettes, and both as a rule passing through the state of the spindles.

As the transition period of the hafnium stars is only very short, we regret to be unable to give a satisfactory micro-photo as evidence.

4. However the above-mentioned difference in the primary crystals is not quite always to be relied upon. We found that both for zirconium and hafnium the reaction is very sensitive to changes in the acid concentration, Zr requiring more acid than Hf. Therefore we tried to find an acid concentration which permits the formation of hafnium crystals and prevents the zirconium reaction.

Indeed we found that when we used a 25 % solution of formic acid as a solvent instead of MARTINI's HCl 1 : 2, we always got a satisfactory hafnium reaction, and no zirconium reaction at all. As a rule zirconium does not even give the

References p. 392

oil drops, but certainly no crystals unless unreasonable amounts of Zr are used. The hafnium crystals obtained in this way are generally saw-toothed, elongated dendrites, sometimes combined in sheaves. See the micro-photo (Fig. 1).

If zirconium gives any crystals at all, they are of a much coarser type and easily distinguishable.

SUMMARY

A method has been worked out for the microscopic distinction of zirconium and hafnium by means of the reagent of MARTINI, quinoline and ammonium thiocyanate. When using this reaction exactly as described by MARTINI, there generally is a difference in the shape of the primarily formed crystals. When using 25% formic acid as a solvent instead of HCl 1 : 2, hafnium always gives a good reaction, whereas the zirconium reaction is prevented.

RÉSUMÉ

On a trouvé une méthode pour la distinction microscopique du zirconium et du hafnium, en employant la réaction de MARTINI avec la quinoléine et le thiocyanate d'ammonium. En suivant les prescriptions données par MARTINI, on trouve généralement une différence nette entre les premiers cristaux qui se produisent. En substituant HCl 1 : 2 par l'acide formique à 25% comme solvant, on obtient toujours une bonne réaction du hafnium, tandis que celle du zirconium est empêchée.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir beschreiben eine Methode für die mikroskopische Unterscheidung von Zirkonium und Hafnium mittels des Reagenzes von MARTINI, Chinolin und Ammoniumrhodanid. Wenn man MARTINI's Vorschrift genau folgt, so sieht man öfters typische Unterschiede in dem Krystalhabitus der zuerst abgeschiedenen Krystalle. Verwendet man 25%ige Ameisensäure statt HCl 1 : 2 als Lösungsmittel, so zeigt das Hafnium immer eine gute Reaktion, während die Zirkoniumreaktion völlig gehemmt wird.

REFERENCES

[1] MARTINI, *Trabajos al segundo Congr. de Quimica*, Buenos Aires, 1924.
[2] CHAMOT AND MASON, *Handb. of Chemical Microscopy*, vol. II, p. 194.

Received August 15th, 1952

UNE MICRO-RÉACTION POUR LE MANGANÈSE DANS LES MINERAIS ET DANS LES SILICATES

par

ARTHUR DE SOUSA

Laboratoire de Chimie Physique, Institut Supérieur Technique, Lisbonne (Portugal)

Le manganèse, comme le fer, est presque toujours présent dans les minerais, roches et silicates. Même sous la forme de traces, on parvient à découvrir sa présence.

Etant très répandu dans le règne minéral, le manganèse peut souvent être la cause d'une erreur expérimentale dans la détermination de l'aluminium, du béryllium, du calcium, et du magnésium. L'analyste ne sait donc pas à l'avance si le manganèse est présent et dans le cas affirmatif, quelle est sa teneur. Suivant le cas, on devrait le doser séparément des autres éléments ou faire une correction dans la somme du groupe R_2O_3.

A part les minerais de manganèse les plus courants: pyrolusite, psilomélane, manganite, braunite et rhodochrosite, cet élément est un constituant habituel des minerais de tungstène, fer, béryllium, titane et zinc.

La plupart des décompositions par fusion alcaline et quelquefois par attaque acide, permettent souvent de mettre en évidence l'existence du manganèse. Toutefois on ne doit pas trop se fier à la coloration bleuâtre du „bouton" de la fusion alcaline ou à la couleur du liquide obtenu par la décomposition acide.

En effet, le cobalt, le cuivre et le molybdène colorent aussi le bouton en bleu, et les solutions verdâtres provenant de l'attaque acide peuvent être produites aussi bien par le nickel, le cuivre ou la chrome. Lorsqu'il y a une quantité prépondérante de fer à côté du manganèse, la couleur du bouton est masquée et l'on ne parvient pas à reconnaître la présence de ce dernier.

Etant donné l'importance pour l'analyste de savoir par une méthode rapide, s'il y a du manganèse dans le matériel soumis à l'analyse, il faut avoir recours à une technique à la fois sensible et sûre.

Les minerais de manganèse sont en général, facilement décomposés par l'acide chlorhydrique concentré et l'on peut obtenir la solution du manganèse au bout de quelques minutes. Par contre, lorsqu'on a affaire à un silicate, la décomposition est plus longue. Dans ce cas on peut avoir recours à l'attaque par l'acide fluorhydrique ou procéder à une fusion alcaline. Bien entendu, l'une ou l'autre des

méthodes de désagrégation sont longues. Toutefois nous préférons la fusion alcaline qui paraît plus rapide et plus efficace, surtout lorsqu'il y a de petites quantités de manganèse.

Une fois la solution de manganèse prête, on en prélève une goutte et on la laisse tomber sur un papier filtre préalablement mouillé au centre par une goutte d'une solution alcoolique à 5 % de 8-hydroxyquinoléine. Pour reconnaître la présence de manganèse, il suffit de placer le papier filtre sur un flacon débouché contenant de l'ammoniaque concentrée. On observera au bout de quelques minutes, l'apparition d'une tache brune à l'endroit où la goutte de la solution de manganèse est tombée. Parfois, c'est le bord extérieur de la tache qui se colore en brun, alors que la partie centrale est colorée en jaune. Cet aspect est dû à la présence d'autres ions qui ont des vitesses de diffusion plus lentes que ceux du manganèse.

MODE OPÉRATOIRE

Dans le cas d'un minerai décomposable par HCl ou par HCl + HNO_3, on prend 5 g de la substance réduite en poudre très fine. On attaque cette prise dans une capsule de porcelaine, en chauffant légèrement avec l'acide chlorhydrique concentré. Une fois l'attaque terminée, on verse dans la même capsule un mélange de 20 g d'oxyde de zinc pur (non carbonaté) avec 50 ml d'eau. On chauffe à l'ébullition et l'on filtre. Le filtrat doit être concentré par évaporation à 5-10 ml, au cas où le manganèse existe en très faible quantité.

Une goutte de cette solution est placée au centre d'un papier filtre (pas très absorbant) préalablement mouillé en cet endroit par 1-2 gouttes d'une solution alcoolique à 5 % de 8-hydroxyquinoléine.

Il est recommandable d'utiliser une solution du réactif fraîchement préparée, surtout lorsqu'il s'agit de mettre en évidence de très faibles quantités de manganèse. Lorsque celui-ci existe en abondance (par exemple, les minerais de manganèse), même une solution préparée depuis quinze jours et conservée dans un flacon foncé, accuse la présence de manganèse. Le papier filtre est placé sur un flacon débouché contenant de l'ammoniaque concentrée et au bout de quelques minutes une tache brune se développe si le manganèse est présent.

Dans le cas des silicates, on fait une fusion alcaline * d'une dizaine de grammes de la substance finement pulvérisée. Après fusion complète, le bouton est dissous dans une capsule de porcelaine par l'acide chlorhydrique et l'on chauffe la capsule jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. A la solution acide, ayant un volume entre 50 et 100 ml, on ajoute un mélange de 20 g d'oxyde de zinc (non carbonaté, pour analyse) avec 50 ml d'eau. On porte à l'ébullition le contenu de la capsule et on laisse déposer la couche d'oxyde de zinc et d'oxyde de fer. On filtre. On

* On prendra 50 g d'un mélange équimoléculaire de carbonate de sodium et de carbonate de potassium que l'on mélangera avec la substance. La fusion peut se faire dans un grand creuset de platine ou dans une capsule en platine.

concentre le filtrat jusqu'à obtenir un volume de 5-10 ml et l'on procède comme dans le cas de l'attaque acide.

Nous avons mis de côté l'attaque par l'acide fluorhydrique, car la désagrégation de 10 g de substance par ce procédé prend quelques heures, l'attaque devant être reprise plusieurs fois et comme les fluorures interfèrent dans la sensibilité de la réaction, on doit les transformer en sulfates au moyen de l'acide sulfurique concentré et évaporer au bain de sable.

Quelques dizaines d'essais avec des roches, quartz, feldspaths, wolframites, cassitérites, autunites, torbernites, ilmenites, talcs, magnésites, chalcopyrites, hématites, chromites, calcites, gypses, etc., nous ont démontré que la méthode est rapide et à la fois sensible. Les éléments qui accompagnent le manganèse n'influent pas, surtout le fer qui a été éliminé par la précipitation avec l'oxyde de zinc.

En utilisant des solutions chimiquement pures de manganèse, la sensibilité trouvée est de l'ordre de 10^{-5} g, et avec des minerais et des silicates nous avons obtenu une sensibilité dix fois moindre, soit 10^{-4} g. Grâce à sa simplicité, l'essai que nous venons de décrire peut être effectué sur le terrain.

RÉSUMÉ

Description d'une méthode à la fois rapide et sensible pour la détection du manganèse dans les roches, silicates et minerais. Le réactif est la 8-hydroxyquinoléine en solution alcoolique. Une goutte de la solution à examiner suffit pour indiquer la présence du manganèse. Les autres éléments présents dans la substance à analyser n'ont pas d'influence marquante sur l'efficacité de cette micro-réaction. La technique décrite peut aussi servir aux essais sur le terrain (mines, gisements).

SUMMARY

A rapid and sensitive method is described for the detection of manganese in rocks, silicates, ores and minerals. The reagent is a 5% alcoholic solution of 8-hydroxyquinoline. A drop of the solution to be tested suffices for the test. Other elements present in the substance under examination do not interfere. The method can be used for field tests.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir beschreiben eine schnelle und empfindliche Mikro-Reaktion für Mangan in Gesteinen, Silikaten und Erzen. Das Reagenz besteht aus einer 5%igen alkoholischen Lösung von 8-Hydroxychinolin. Ein Tropfen der Mangan-haltigen Lösung genügt für diese Probe. Die anderen Elemente, welche in der Substanz enthalten sind, stören zur Beobachtung nicht. Dank seiner Einfachkeit kann dieses Verfahren auch im Freien angewendet werden.

Reçu le 17 juillet 1952

THE DISTINGUISHING OF ORGANIC MATTER IN WATER

by

H. IVEKOVIĆ AND A. GERTNER

Institute of Inorganic, Analytical and Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Zagreb (Yugoslavia)

The determination of organic matter in water, indicating pollution, represents the central problem of drinking water analysis. Many methods have been developed, almost all of them are based on the oxidation of organic matter. Potassium permanganate, sodium hypochlorite and chloramine, as well as potassium dichromate, have been recommended as oxidising agents. The basic methods are the determination of oxygen consumed by potassium permanganate in acid medium according to KUBEL AND TIEMANN[1], the same determination in alkaline medium according to SCHULZE AND TROMMSDORFF[2], the determination of "chlorine number" according to FROBOESE[3], and the detection of fluorescence in ultraviolet light[4].

In the oxidation methods mentioned, it is impossible to oxidize thoroughly the organic matter in water, except when a very easily oxidizable matter is present. The consumption of oxidant depends on its concentration, on the sort and concentration of the substance in question, and on the duration of the test. The amount of the consumption obtained experimentally represents always the sum of various partial oxidations of various substances up to various degrees. Thus, the consumption of oxygen indicates only that part of the respective organic substance which is liable to oxidize under given conditions. In order to obtain comparable results, the experimental conditions must be kept always the same (Standard Methods).

Another important objection concerns the fact that different concentrations of various substances can consume the same quantity of oxidant even under identical conditions. It is therefore impossible to conclude from a single determination whether a small amount of an easily oxidizable matter or a larger amount of a sparingly oxidizable one was present in the test. This is, however, the clue to the problem. Whilst a greater concentration of matter which is very sparingly oxidizable indicates an older pollution, a smaller concentration of easily oxidizable matter indicates a recent pollution.

In this paper a new method of the determination of oxygen consumption in acid medium has been proposed, by which it is possible to obtain better infor-

References p. 401

mation about the oxidizability and therefore to distinguish better the organic matter in water. Several analogous experiments determining "chlorine number" are also mentioned.

EXPERIMENTAL AND DISCUSSION

a. *Determination of oxidizability by potassium permanganate*

The experiments have been carried out according to the American Standard Methods[5]: 10 ml of 0.01 *N* $KMnO_4$ and 10 ml of sulphuric acid (1 : 3) have been added to 100 ml solution and heated in a boiling waterbath. The potassium permanganate consumption has been determined as usual by adding oxalic acid solution in excess and by retitrating with potassium permanganate solution. The consumption of $KMnO_4$ in redistilled water has been determined simultaneously and the amount has been subtracted from the test consumption. Our experiments have been carried out in the same manner, but differing in the length of time of oxidation. By the original method 30 minutes are needed, whilst in our case the length of time of oxidation was 15, 30 and 60 (or 120) minutes respectively. In this way we obtained three (or four) data instead of a single one in the original procedure, and so it was possible to show the course of oxidation graphically.

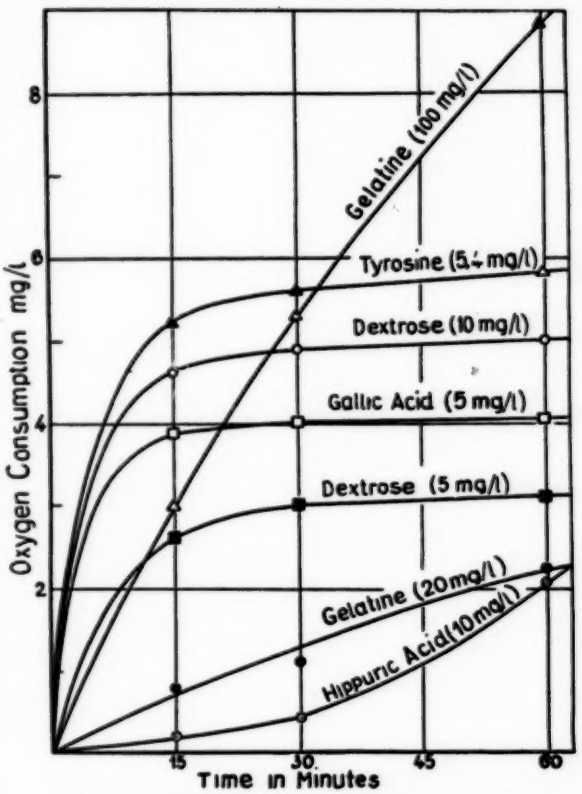


Fig. 1. Oxidation of dextrose, tyrosine, gallic acid, hippuric acid and gelatine by 0.01 *N* potassium permanganate (10 ml to 100 ml solution)

The following organic compounds were used: dextrose, gallic acid, tyrosine, hippuric acid, uric acid, aspartic acid and urea, as well as undefined organic matter like urine, sewage, gelatine and an aqueous extract of hay. Larger quantities of some of the compounds mentioned occur in urine (urea 25-35 g, uric acid 0.5-1.0 g, hippuric acid 0.1-2 g, dextrose about 0.5 g in about 1200-1500 ml of urine). The concentrations of organic matter used in these experiments were chosen so that

References p. 401

oxygen consumptions were about the same as those which are most often obtained with polluted drinking water.

The oxidation curves for the above-mentioned organic compounds are represented in the Figs. 1-3. It follows from these diagrams that the oxidation process with certain substances is completed within the first 15 minutes and their oxidation curves are therefore strongly convex at the beginning. On the other hand other substances are oxidized over a longer period of time. Among the examined compounds and matters which show a quicker oxidizability may be included dextrose, tyrosine, gallic acid and fresh faecal material (diluted urine and sewage). Hippuric acid and gelatine are more slowly oxidized by potassium permanganate under the

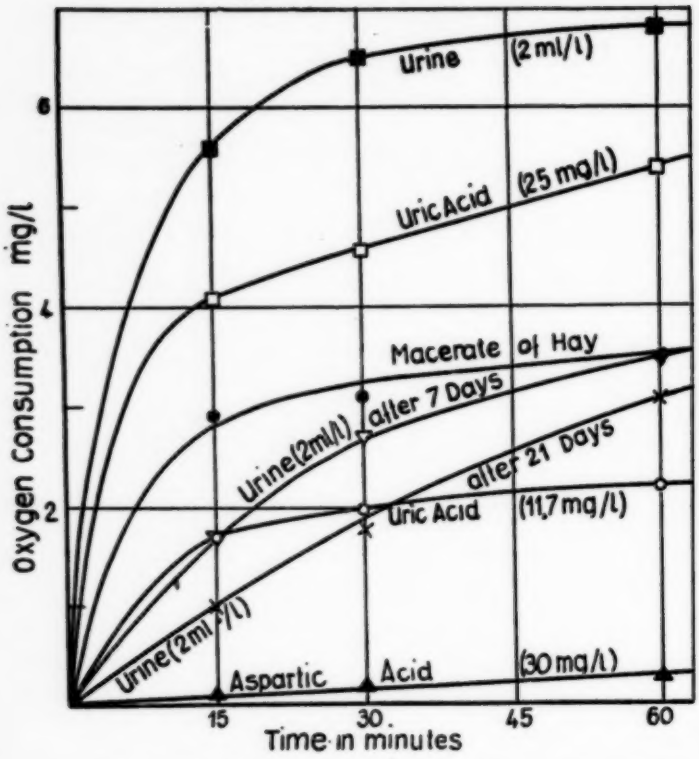


Fig. 2. Oxidation of uric acid, diluted urine and a macerate of hay by 0.01 *N* potassium permanganate (10 ml to 100 ml solution)

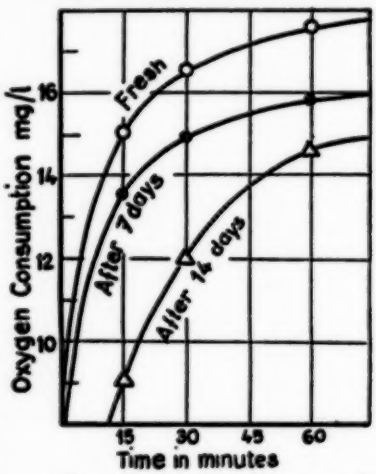


Fig. 3. Oxidation of diluted sewage by 0.01 *N* potassium permanganate (25 ml to 100 ml of dil. sewage)

mentioned conditions. Uric acid belongs rather to the class of readily oxidizable compounds than to the opposite one. Urea is practically unoxidizable. Its oxidation is therefore not represented graphically. The longer the diluted urine and the sewage were exposed to the air and to the bacterial decomposition the flatter were their oxidation curves.

The more or less strong convexity of the oxidation curves within the first 30 minutes corresponds to the more or less easy oxidation of organic matter in water. The relation of oxygen consumption within 15 and 30 minutes can be expressed numerically

References p. 401

as the quotient of oxygen consumptions in the mentioned periods of time. We call this ratio the *relation of oxidizability* (R.O.):

$$\frac{\text{p.p.m. oxygen consumed up to 30 minutes}}{\text{p.p.m. oxygen consumed up to 15 minutes}} = \text{R.O. } 30/15 \text{ (10)}$$

where the number 10 in brackets stands for the number of ml of 0.01 *N* $KMnO_4$ used in the test.

The easier the oxidizability of organic matter in water, the more the relation of oxidizability approaches 1, showing more recent pollution.

Thus, *e.g.*, with dextrose (5 and 10 mg/l, resp.) the relation of oxidizability 30/15 (10) was obtained as 1.1 and 1.0, resp., with gallic acid (5 mg/l) 1.0, with tyrosine (5.4 mg/l) 1.1, with uric acid (11.7 and 25 mg/l resp.) 1.2 and 1.1, resp., with hippuric acid (10 and 100 mg/l, resp.) 2.0 and 1.5, resp., with aspartic acid (30 mg/l) 1.4, with gelatine (20 and 100 mg/l, resp.) 1.4 and 1.8, resp. Fresh diluted urine (2 ml/l) showed for the same relation of oxidizability a value of 1.1, after 7 days 1.6 and after 21 days 1.8. In the same manner, the numbers obtained for diluted sewage were 1.1, 1.1 and 1.3. This proves that the R.O. is increased by the bacteriological decomposition of organic matter in water.

These experiments have shown once more that the compounds rich in nitrogen, especially urea, are extraordinarily resistant to potassium permanganate.

Further experiments were carried out using 2.5 and 5 times greater concentrations of $KMnO_4$ and longer period of oxidation time. The R.O. calculated from the results of these experiments were approximately of the same values as the R.O. mentioned previously.

b. *Determination of oxidizability by sodium hypochlorite*

Several analogous experiments determining "chlorine number" by the arsenite method[6] were also carried out. Four characteristic substances were used: dextrose, hippuric acid, urea and diluted urine. The concentration of the oxidant was kept constant: 20 ml of 0.02 *N* NaClO per 100 ml of the examined solutions.

From Fig. 4 it can be seen that each of the four substances can be, more or less, oxidized by sodium hypochlorite in alkaline medium under the usual conditions (boiling waterbath).

The relation of oxidizability 30/15 obtained by hypochlorite was for dextrose (10 and 50 mg/l, resp.) 1.3 and 1.10, resp., for hippuric acid (1, 10 and 50 mg/l, resp.) 1.4, 1.5 and 2.5, resp., for urea (10 and 50 mg/l, resp.) 1.10 and 1.0, resp., for urine (0.04, 0.4 and 2 ml/l, resp.) 1.3, 1.0 and 1.0, resp. These numbers – analogous to those obtained by potassium permanganate – prove that the hippuric acid is a sparingly oxidizable matter, whilst the other matters, which were used, are more easily oxidizable. In contrast to the resistance of urea to the oxidation by $KMnO_4$ this substance is easily decomposed by hypochlorite.

References p. 401

Furthermore, the relations of oxygen consumed within 15 and 30 minutes, respectively, by sodium hypochlorite and by potassium permanganate

$$\frac{\text{p.p.m. oxygen consumed by NaClO}}{\text{p.p.m. oxygen consumed by } KMnO_4}$$

for the same concentrations of organic substances, have been also computed. For this relation we obtained with dextrose (10 mg/l) the value 4.3 : 4.6 = 0.9 and 5.6 : 4.9 = 1.1, for hippuric acid (10 mg/l) 2.0 : 0.2 = 10.0 and 3.1 : 0.4 = 7.7, for diluted urine (2 ml/l) 28.4 : 5.6 = 5.0 and 28.4 : 6.5 = 4.3. For urea this relation is naturally extremely high. These experiments confirm again a well-known fact, *i.e.*, that in substances rich in nitrogen this relation is considerably higher than 1, indicating very often a fresh organic matter of faecal origin[7].

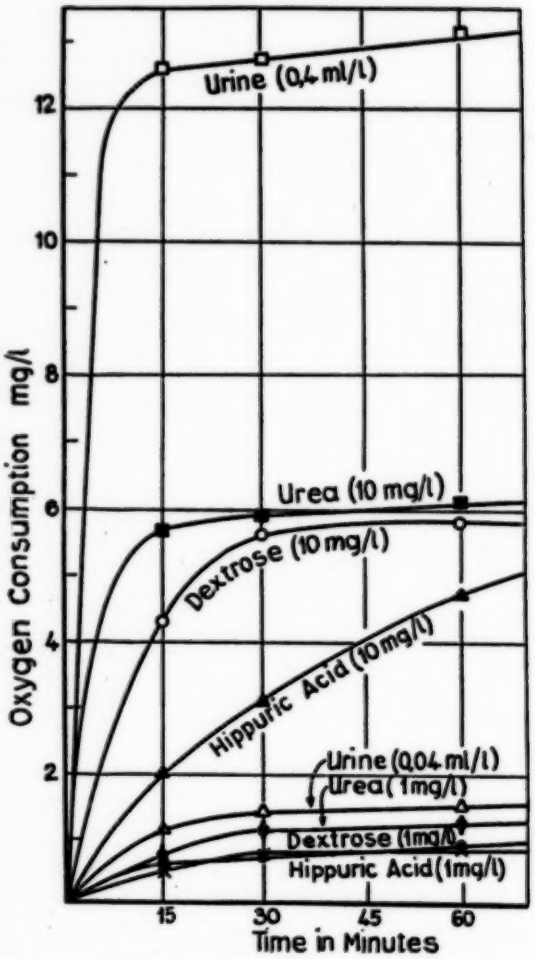


Fig. 4. Oxidation of dextrose, hippuric acid and diluted urine by 0.02 *N* sodium hypochlorite (25 ml to 100 ml solution)

SUMMARY

A method for the distinguishing of organic matter in water has been proposed. The method consists of the determination of oxygen consumed by potassium permanganate or by sodium hypochlorite in the time intervals of 15, 30 and 60 (or 120) minutes respectively, from which it is possible to plot the curve representing the oxidation velocity. The oxidizability of organic matter in water may be expressed numerically by the ratio of oxygen consumed within 30 and 15 minutes or within 60 and 30, respectively (relation of oxidizability). The quicker the oxidation of organic matter takes place, the more the relation of oxidizability approaches the value of 1, thus indicating a recent pollution.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode de dosage de matières organiques dans l'eau potable.

Cette méthode consiste à doser le permanganate ou l'hypochlorite de sodium en excès après 15, 30 et 60 (ou 120) minutes. On peut ainsi établir la courbe de vitesse d'oxydation.

References p. 401

L'oxydabilité des matières organiques dans l'eau peut s'exprimer par la relation de la quantité d'oxygène consommée pendant 30 et 15 minutes ou 60 et 30 minutes respectivement (rapport d'oxydabilité). Une pollution récente donne une valeur qui s'approche de 1.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben eine Methode zur Bestimmung organischer Substanz im Wasser. Hierbei wird der Überschuss an Permanganat oder Hypochlorit nach 15, 30 und 60 (oder 120) Minuten bestimmt und die Kurve der Oxydations-Geschwindigkeit gezeichnet.

Die Oxydierbarkeit organischer Stoffe kann durch das Verhältnis der während 30 und 15 Minuten (oder 60 und 30 Minuten) verbrauchten Sauerstoffmenge ausgedrückt werden (Oxydierbarkeitsverhältnis).

Für eine frische Verunreinigung nähert sich dieser Wert dem Werte 1.

REFERENCES

1 OHMÜLLER-SPITTA, *Unters. und Beurteilung des Wassers und Abwassers*, Berlin, 1931.
2 H. TROMMSDORFF, *Z. anal. Chem.*, 8 (1869) 344.
3 V. FROBOESE, *Arbeit. aus d. Reichsgesundheitsamt*, 52 (1920) 211.
4 H. IVEKOVIĆ, *Z. Hyg. u. Infekt. krankh.*, 112 (1931) 54.
5 *Amer. Standard Methods for the Examination of Water and Sewage*. 9th Ed. Am. Publ. Health Assoc., N.Y., 1946.
6 H. IVEKOVIĆ, *Z. anal. Chem.*, 103 (1935) 138.
7 H. HALE, M. SULIVANT AND CH. DE WITT, *J. Am. Water Works Assoc.*, 20 (1928) 846. — A. KAESS, *Arch. Hyg.*, 107 (1931) 42. — H. IVEKOVIC, *Arhiv Hem. Technol.*, 8 (1934) 185, 12 (1938) 118. — M. GIBSON, *Analyst*, 67 (1942) 125.

Received May 13th, 1952

DIE ROLLE DER ELEKTRONENAFFINITÄT DER HALOGENE IN DER CHEMISCHEN ANALYSE

von

E. SCHULEK UND E. PUNGOR

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest (Ungarn)

Im Laufe von unseren analytischen Arbeiten auf dem Gebiete der freien Halogene, der „gemischten" Halogene und der Cyanhalogenverbindungen haben wir Reaktionen gefunden, deren unerwarteter Verlauf uns erklärungsbedürftig erschien. Es möge nur auf die Reaktion zwischen einer wässrigen Kalomelsuspension und der wässrigen Lösung von elementarem Chlor, bzw. Brom von der gleichen Konzentration hingewiesen werden, in welcher Chlor das Kalomel viel langsamer, als Brom zu oxydieren vermag.*

Der interessante Versuch wird folgendermassen ausgeführt. Etwa 30 ml frisch gesättigtes Chlorwasser wird mit etwa 70 ml Wasser verdünnt, nach Augenmass in zwei gleiche Teile geteilt, und in zwei mit Glasstopfen versehene Erlenmeyer-Kolben von etwa 100 ml Inhalt gegossen. In dem einen Kolben wird nun etwa 1 g Kaliumchlorid in dem zweiten 1 g Kaliumbromid gelöst. In die so bereiteten Lösungen, von etwa der gleichen Molkonzentration von Chlor bzw. Brom streut man nun gleichzeitig die gleiche Menge (etwa 1 g) Dampfkalomel, verschliesst die Kolben sofort und schüttelt sie gleichzeitig so lange, bis die Farbe des Broms verschwunden ist. Während des Schüttelns werden die Glasstopfen manchmal gelockert, damit die benetzende Flüssigkeit sich erneuert.

Nun werden die Kolben geöffnet, und die Flüssigkeiten mit der gleichen Menge (etwa 2-5 Tropfen) Methylorange- oder Methylrotlösung versetzt. Die bromfreie Flüssigkeit färbt sich rot, während die stark nach Chlor riechende Flüssigkeit farblos bleibt. Auf ähnliche Weise kann nachgewiesen werden, dass Jod das Kalomel schneller als Brom oxydiert. Es soll allerdings bemerkt sein, dass die oben beschriebenen Versuche auch mit reinem Chlor — bzw. Bromwasser von äquivalenter Stärke ausgeführt zum selben Ergebnis führen. Diese Versuche zeigen wohl in überzeugender Weise, dass es sich in unserem Falle nicht etwa um die Umkehrung der Reihe der Redoxpotentiale der Halogene, sondern vielmehr um die Verschiedenheit der Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Chlor, Brom

* Es ist weiter wohl bekannt, dass die Oxydation von Formaldehyd mit Hypojodit viel schneller, als mit Hypobromit oder gar mit Hypochlorit von statten geht.

Literatur S. 407

bzw. Jod und Kalomel in wässriger Lösung handelt. Die Ursache dieser Verschiedenheit kann zwangsläufig nur in der Struktur d.h. in der Elektronenanordnung der Halogenmoleküle gesucht werden. Wir sollen allerdings nicht vergessen, dass die in diesen Versuchen massgebenden Moleküle, welche die einfachsten, zweiatomigen Halogenmoleküle sind, nach jetziger Auffassung einen symmetrischen Aufbau haben sollen.

Das neue Prinzip des von einem von uns (E.S.) in dieser Zeitschrift veröffentlichten Bromidbestimmungsverfahrens[1]: die immer eindeutig ablaufende Reaktion zwischen dem Bromchlor und dem Cyanidion nach der Gleichung

$$BrCl + CN' = BrCN + Cl' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

ist erklärungsbedürftig. Ganz nach gleichem Schema läuft aber auch die Reaktion zwischen BrCl und Hydroxylion ab: *

$$BrCl + OH' = BrOH + Cl' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Diese experimentell leicht beweisbaren Reaktionen deuten auf einen, in gewisser Beziehung asymmetrische Aufbau der Interhalogenverbindungen hin.

Interessante Werte weisen auch die Hydrolysenkonstanten der reinen Halogene und der Interhalogene auf, welche von uns neu bestimmt in der Tabelle I zusammengestellt worden sind.** Die Hydrolysenkonstanten der Interhalogene

TABELLE I

Nr.		Hydrolysenkonstante $K_{hydr.}$	Bestimmt bei Molarität M	Bestimmt bei Temperatur °C
1.	Cl_2	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^{-3}$	18.0
		$2 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-3}$	25.9
2.	Br_2	$9.8 \cdot 10^{-10}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	18.0
		$1.2 \cdot 10^{-8}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	25.9
3.	J_2	$6.6 \cdot 10^{-15}$	$1.75 \cdot 10^{-4}$	18.8
		$1.1 \cdot 10^{-14}$	$1.75 \cdot 10^{-4}$	23.0
4.	α-JCl	$4 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	21.3
5.	β-JCl	$2 \cdot 10^{-7}$	$3.07 \cdot 10^{-4}$	21.3
6.	JBr	$6 \cdot 10^{-8}$	$7.04 \cdot 10^{-3}$	21.3
7.	BrCl	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	16.8
		$2.6 \cdot 10^{-5}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	26.3
8.	$BrCl.Cl_2$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	16.8
		$1.3 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	26.3

* Dies kann folgendermassen bewiesen werden. Eine genau bekannte etwa 3 mg Brom entsprechende Menge BrCl wurde in kleinem Überschuss mit verdünnter Natronlauge vermengt in eine cyanidhaltige Phosphat-Pufferlösung gegossen, welche aus 100 ml Wasser, 20 ml 5%-iger KH_2PO_4-und aus 1 ml 5%-iger KCN-Lösung hergestellt wurde. Das Reaktionsgemenge wurde nach Ansäuern mit starker Salzsäure mit Kaliumjodid versetzt und das frei gewordene Jod ($BrCl \rightarrow BrO' \rightarrow BrCN \rightarrow J_2$) wurde endlich mit 0.01 *N* Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Brom konnte nach diesem Vorgehen quantitativ gemessen werden[2].

** Die gleichen Werte hat etwas früher E. VIZSOLYI gefunden[3].

Literatur S. 407

sind von der gleichen Grössenordnung, wie diejenige Komponente des Interhalogens, welche als reines Halogen die grössere Elektronenaffinität besitzt.

Endlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Cyanhalogenverbindungen immer Halogenidion als hydrolytisches Spaltungsprodukt geben.

Aus all diesen Beobachtungen bzw. Tatsachen können nun in zwei Richtungen Schlüsse gezogen werden.

1. Den Aufbau d.h. die Anordnung der besonders in der kovalenten Bindung tätigen Elektronen kann man sich keineswegs statisch und von dem Milieu (d.h. Lösungsmittel, anwesende Fremdionen usw.) unabhängig vorstellen. Die Elektronenanordnung soll vielmehr statistisch unter Berücksichtigung des umgebenden Milieus betrachtet werden. Bei dieser Betrachtungsweise ist es wohl angezeigt, die „Reaktionsfähigkeit" (d.h. Elektronenaffinität) und die „Reaktionsbereitheit (d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit, welche nach unserer Auffassung von der nach aussen wirkenden Elektronenaffinität des in der Reaktion tätigen Teiles des Moleküls abhängt; diese Elektronenaffinität wird von uns als „aktuelle Elektronenaffinität" bezeichnet) in mancher Beziehung gesondert zu behandeln.

2. *In den mit Halogenidbildung verbundenen Reaktionen in wässriger Lösung nehmen die Interhalogene (die Halogen-Pseudohalogen-Verbindungen inbegriffen) derart und zwar quantitativ teil, dass das Halogenid stets aus der Halogenkomponente des Interhalogens gebildet wird, welche die grössere Elektronenaffinität besitzt.* Auch die Hydrolyse der Interhalogene gehorcht dieser Regel. (Vgl. Reaktionen (1) und (2), sowie Tabelle I.)

Aus dieser Tabelle ist weiter ersichtlich, dass bezüglich der Hydrolysenkonstanten nicht nur das JCl (Nr. 4) und BrCl (Nr. 7), sondern auch das $BrCl_3$ (Nr. 8) mit dem Hydrolysenwerte von Cl_2 übereinstimmt. Allerdings muss im letzten Falle angenommen werden, dass im $BrCl_3$, das Br positiv einwertig ist. Demgemäss wurde die Hydrolysenkonstante nach der Formel $BrCl.Cl_2$ (Molekülverbindung!) berechnet. Diese Annahme wird durch die Tatsache gerechtfertigt, dass das $BrCl(Cl_2)x$ mit KCN immer unter Bildung von BrCN und ClCN reagiert[1].*

Und nun sei es uns erlaubt, noch einmal auf Punkt 1 zurückzugreifen. Bevor wir unsere Erklärungsversuche bezüglich der Elektronenanordnung besprechen, möchten wir noch einige Eigenschaften der Cyanhalogenverbindungen erwähnen.

Die jodidoxydierende Eigenschaft der Cyanhalogenverbindungen nimmt im Gegensatz zu den freien Halogenen in der Richtung Chlor, Brom, Jod zu. Das Chlorcyan besitzt gegenüber Jodiden in wässriger Lösung bloss eine von pH,

* In Anbetracht dieser Befunde wird die Annahme, dass die Bromatbildung bei der Hypochloritoxydation der Bromide, als ein hydrolytischer Vorgang des $BrCl_3$(?) aufzufassen sei[4], höchst unwahrscheinlich. Die Bromkomponente des $BrCl(Cl_2)x$ konnte doch bei den verschiedensten pH-Werten entweder über die Reaktion $BrCl \rightarrow BrCN$ (in saurem Gebiet) oder $BrCl \rightarrow BrO' \rightarrow BrCN$ (in alkalischem Gebiet) quantitativ erfasst werden. BrO_3'-Bildung konnte erst bei längerem Stehen bei entsprechendem pH nachgewiesen werden.

Literatur S. 407

Temperatur und Reaktionsdauer bedingte vorübergehende oxydierende Wirkung[4]. Bezüglich anderer rein chemischer und physikalisch-chemischer Eigenschaften der Interhalogene, sowie Halogencyanide sei auf eine frühere Arbeit[5] hingewiesen. Nach den Angaben der Literatur[5] muss man unter bestimmten Bedingungen mit einer gewissen positiven Ladung des Jods in JCl, JBr, und JCN, und mit einer kleinen positiven Ladung des Broms in BrCN rechnen. Aber auch die Reaktionen(1) und (2) deuten auf eine gewisse positive Ladung des Broms auch im Bromchlor hin.

Für diese so mannigfaltigen Eigenschaften und Reaktionen der Halogene und Halogenverbindungen, besonders auf die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit der jodidoxydierenden Wirkung von JCN, BrCN und ClCN gibt die übliche statische Betrachtungsweise der anorganischen Chemie keinen beruhigenden Aufschluss. In unserer Arbeitshypothese — unser Molekülmodell besteht vorvorläufig nur aus 2 (gleichen oder verschiedenen) einfachen Atomen — sind die besonders in der kovalenten Bindung tätigen Elektronen keineswegs *statisch*, sondern *statistisch* verteilt. Dies bedeutet, dass z.B. im BrCl gleichzeitig sehr viele, von der Elektronenaffinität der einzelnen Komponenten bedingte, in verschiedenem Grade positiv oder negativ geladenes Halogen enthaltende Moleküle vorhanden sind, welche sich allerdings im Gleichgewicht befinden. Gleichzeitig wird weiter angenommen, dass sich dieses Gleichgewicht, in welchem die Verteilung der einzelnen Molekelarten analog der *Maxwellschen* Kurve beschrieben werden kann, durch äussere Faktoren (polare und apolare Lösungsmittel, Wasserstoffionenkonzentration, Temperatur usw.) sehr leicht verschieben lässt. Diese Auffassung kann mutatis mutandis unter anderem auch zur Interpretation der „elektromeren" Erscheinungen herangezogen werden.

In dieser Betrachtungsweise kann aber auch die *„Reaktionsfähigkeit"* und die *„Reaktionsbereitheit"* gleichzeitig und doch gesondert interpretiert werden.

Es sollen nun einige Beispiele angeführt werden.

Die Reaktion zwischen Kalomel und den freien Halogenen in wässriger Lösung verläuft — von der Elektronenaffinität der Halogene abhängig — in der Reihe Chlor, Brom, Jod-mit zunehmender Geschwindigkeit. Dies kann nach unserer Auffassung mit der schon erörterten Annahme erklärt werden, dass die aktuelle, von äusseren Faktoren, wie polare und apolare Lösungsmittel, Säuregrad (pH) der Lösung, Temperatur usw. bedingte Elektronenaffinität, der im Molekül in kovalenter Bindung befindlichen Atome sich statistisch verändert. Dies bedeutet, dass bei sonst gleichen Bedingungen (Konzentration, Lösungsmittel, pH-Wert der Lösung usw.) die Asymmetrie im Jod grösser ist als im Brom, und im Brom grösser als im Chlor. Die „Reaktionsbereitheit" des elementaren Jods wird also grösser als die des Broms und die wieder grösser, als die des Chlors. Das hat nun zur Folge, dass die Kalomel-Oxydation, welche infolge höherer Oxydationspotentiale der Halogene gleich ausgeführt werden kann, mit grösserer Reaktionsgeschwindigkeit im Falle von Jod, als im Falle von Brom, dann mit grösserer Reak-

Literatur S. 407

tionsgeschwindigkeit im Falle vom Brom, als im Falle von Chlor vonstatten geht.

Auf die gleiche Weise lässt sich die Verschiedenheit der Hydrolysenkonstanten von den Halogenen, bzw. die Übereinstimmung dieser Konstanten der Halogene mit den, dasselbe Halogen enthaltenden Mischhalogenen interpretieren. Es ist wohl leicht einzusehen, dass die Hydrolysenkonstante um so grösser ist, je grösser die Elektronenaffinität des fraglichen Halogens ist. Handelt es sich doch um die Reaktion zwischen der Hydroxylgruppe des Wassers und der einen Hälfte des des Halogenmoleküls. Der die Reaktion bestimmende Anteil von der Seite des Halogens ist nun derjenige Teil des Moleküls, welcher die grössere Elektronenaffinität besitzt. Da aber bei gleichen Bedingungen die OH' Gruppe mit unveränderter Elektronenaffinität, mit dem abweichende Elektronenaffinität enthaltenden Anteil, des Chlor-, Brom-, bzw. Jod-Moleküls reagiert, ist leicht einzusehen, dass das grössere Elektronenaffinität besitzende Chloratom mehr Chloridion bildet, als das Bromatom (mit kleinerer Elektronenaffinität) Bromidion usw. Deswegen nimmt die Hydrolysenkonstante des Chlors, Broms und Jods in der angeführten Reihenfolge ab.

Die Übereinstimmung der Hydrolysenkonstanten von gewissen Halogenen und den entsprechenden Interhalogenen bedarf keiner näheren Erklärung.

Unsere Darlegungen sind bloss Erklärungsversuche für Erscheinungen deren theoretische Begründung nach unserer Meinung noch nicht genügend klar vorliegt, wenn nicht überhaupt fehlt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben auf Grund ihrer analytischen Arbeiten bzw. Beobachtungen in der Analytik der Halogene und Mischhalogene (die Halogencyanide inbegriffen) in zwei Richtungen Schlüsse gezogen.

1. Den Aufbau der Elektronen im Molekül, d.h. die Elektronenanordnung der besonders in der kovalenten Bindung tätigen Elektronen kann man sich keineswegs statisch, sondern viel mehr von dem umgebenden Milieu (pH, Temperatur usw.) bedingt statistisch vorstellen. — Es ist also angezeigt die „Reaktionsfähigkeit" (d.h. Elektronenaffinität) und „Reaktionsbereitheit" (d.h. von der „aktuellen" Elektronenaffinität bedingte Reaktionsgeschwindigkeit) voneinander zu unterscheiden. Diese Auffassung kann auch zur Interpretation der „elektromeren" Erscheinungen herangezogen werden.

2. In den mit Halogenbildung verbundenen Reaktionen in wässriger Lösung nehmen die Interhalogene (die Halogencyanide inbegriffen) derart teil, dass das Halogenid stets aus den Halogenkomponente des Interhalogens gebildet wird, welche die grössere Elektronenaffinität besitzt.

SUMMARY

On the basis of their study on the analysis of halogens and their combinations (including the halogen cyanides), the authors have made the following observations:

1. The electronic structure of molecules, in particular the arrangement of active electrons in a covalent linkage, can not be considered as static, because it depends on the conditions of the surroundings (such as, pH, temperature, etc.). It is necessary to distinguish between the "reactive capacity" (affinity of the electrons) and the "reactive disposition" (speed of reaction) depending on the affinity of the electrons. This conception may also serve in the consideration of the "electronere" phenomena.

Literatur S. 407

2. Halogen halides (including the halogen cyanides) react in aqueous solution giving up always the halogen which possesses the greatest electron-affinity.

RÉSUMÉ

A la suite de leur étude sur l'analyse des halogènes et de leurs combinaisons (y compris les cyanures d'halogènes) les auteurs ont fait les observations suivantes:

1. La structure électronique des molécules, en particulier l'arrangement des électrons actifs dans une liaison de covalence ne peut pas être envisagée d'une façon statique, car elle dépend du milieu (pH, température, etc.). Il faut donc distinguer entre la ,,capacité réactive'' (affinité des électrons) et la ,,disposition réactive'' (vitesse de réaction) dépendant de l'affinité des électrons. Ceci permet d'interpréter les phénomènes électromères.

2. Les halogénures d'halogènes (y compris les cyanures d'halogènes) réagissent en solution aqueuse en cédant toujours l'halogène qui possède la plus grande électro-affinité.

LITERATUR

[1] E. SCHULEK, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 74.
[2] E. SCHULEK UND P. ENDRÖI, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 245.
[3] E. SCHULEK, *Magyar Kémiai Folyóirat (Ungarisch) Erscheint demnächst.*
[4] E. SCHULEK UND E. PUNGOR, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 137.
[5] E. SCHULEK, *A Magyar Tudományos Akadémia Vegyészcsoportjának közleményei*, 1951.
[6] Z. G. SZABÓ UND L. CSÁNYI, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 211.

Eingegangen den 4. Juli 1952

UTILISATION DES COURBES DE POLARISATION DANS LES DOSAGES ÉLECTROCHIMIQUES

III. COULOMÉTRIE À INTENSITÉ CONSTANTE

par

R. GAUGUIN ET G. CHARLOT

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris (France)

Dans un dosage par coulométrie classique, la réaction qui est obligatoirement une réaction d'oxydo-réduction, est réalisée par électrolyse, et la quantité d'électricité correspondante est déterminée. On a d'abord proposé d'obtenir cette grandeur au moyen de coulomètres[1]. Plus souvent aujourd'hui, on réalise la coulométrie à intensité strictement constante au moyen d'un dispositif approprié et il suffit de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la fin de la réaction.

Dans ce dernier cas, les résultats acquis au cours de l'étude de la potentiométrie à intensité constante[2] sont très utiles pour prévoir les possibilités de la méthode.

Plusieurs conditions sont nécessaires:

1. La réaction doit pouvoir être réalisée complètement.

2. Aucune autre réaction ne doit participer simultanément à l'échange d'électrons à l'électrode active pour que le rendement de l'électrolyse soit égal à 1.

3. Il faut pouvoir mettre en évidence la fin de la réaction. Ceci peut être obtenu en principe comme dans un dosage volumétrique, au moyen d'un indicateur ou d'un montage potentiométrique classique. On peut aussi suivre la réaction coulométrique exactement comme nous l'avons fait précédemment pour les réactions volumétriques, par potentiométrie à intensité constante. Dans le cas où la réaction coulométrique est réalisée à intensité constante, les mêmes électrodes peuvent en principe être utilisées pour réaliser l'électrolyse quantitativement et aussi pour suivre potentiométriquement le phénomène.

La plupart des dosages coulométriques proposés sont au contraire suivis par ampérométrie (à potentiel constant).

Nous envisagerons ici les deux premières conditions, le problème de la détection du point équivalent n'étant pas spécial à la coulométrie.

DOSAGE D'UN RÉDUCTEUR SEUL

Nous supposerons que le corps à doser est un réducteur et qu'il est seul en solution. Le cas d'un oxydant serait traité de la même façon.

Bibliographie p. 416

Variations du potentiel de l'électrode

Soit à doser en solution aqueuse, un réducteur Réd. qui s'oxyde selon

$$\text{Réd.} - e \rightleftharpoons \text{Ox.}$$

Nous supposerons les compartiments anodique et cathodique séparés. Dans l'étude de la potentiométrie à intensité constante, appliquée à une réaction quantitative d'oxydo-réduction, nous avions pu tracer pour le réducteur titré, la courbe potentiométrique: Potentiel anodique $E = f(x)$. x pouvait être considéré comme la fraction du réducteur oxydé. Cette courbe est encore valable en coulométrie (Fig. 1).

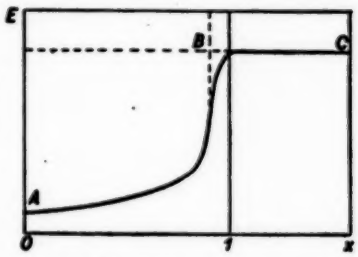


Fig. 1. Variation du potentiel de l'anode en fonction de la fraction oxydée x, au cours de l'oxydation d'un réducteur

Nous rappelons qu'elle est formée de deux parties: la première (AB) correspond pratiquement à l'oxydation du réducteur titré seul, et se termine par une asymptote verticale lorsque la densité du courant de diffusion du corps titré devient égale à la densité du courant imposé. La forme de cette partie de courbe dépend de la „réversibilité" du système Réd./Ox.

La deuxième partie (BC) correspond à l'oxydation du solvant.

Choix des conditions expérimentales

La réaction est terminée lorsque $x = 1$.

Par ailleurs, tant que le potentiel est suffisamment éloigné de celui du point B, le réducteur (Réd.) s'oxyde seul (voir (2) page 361). Le rendement de l'électrolyse vis-à-vis de l'oxydation de ce réducteur est pratiquement égal à 1.

Si on arrête l'électrolyse lorsque l'on approche du point B, l'oxydation du réducteur est complète à $1\text{-}x_B$ près, avec un rendement pratiquement égal à 1. Si on l'arrête avant le saut de potentiel, le rendement est toujours égal à 1, mais la réaction est moins complète. Si on l'arrête après le saut de potentiel, la réaction est plus complète; mais le rendement diminue puisque l'oxydation d'une fraction supplémentaire de Réd. se fait en même temps que celle de l'eau. Dans ces deux derniers cas l'erreur du dosage est d'autant plus grande que l'on arrête l'électrolyse plus loin du point B.

On doit donc arrêter le dosage au point B, et fixer les conditions expérimentales pour que ce point soit très près du point équivalent théorique. On a donc des conditions analogues à celles de la potentiométrie. Selon que l'on exige un résultat correct à 0.1 % ou 1 % près, on a:

$$\frac{I}{[I_d]_o} \leqslant 10^{-3} \text{ ou } 10^{-2}$$

Bibliographie p. 416

et $E_B - E_A \geqslant \frac{0.18}{\beta n}$ v ou $\frac{0.12}{\beta n}$ v si le réducteur est „irréversible"

ou $E_B - E_M \geqslant \frac{0.18}{n}$ v ou $\frac{0.12}{n}$ v s'il est „réversible".

Dans ces équations I représente la densité du courant imposé, $[I_d]_o$ la densité du courant limite de diffusion du réducteur dans les conditions initiales, β est son coefficient de transfert, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'échange d'électrons la plus lente (souvent égal à 1). E_A est le potentiel initial, E_M est le potentiel du point d'inflexion qui apparaît lorsque le système est „réversible".

Puisque jusqu'au point B, le rendement est pratiquement égal à 1, et puisque l'intensité du courant est constante, x est proportionnel à la durée de l'électrolyse. Si les conditions précédentes sont réalisées, il suffit de suivre la variation du potentiel de l'anode au cours du temps et d'arrêter l'électrolyse lorsque le saut de potentiel se produit. Si la cathode est une électrode de référence il suffit de suivre la tension d'électrolyse.

Nous avons vu[3] que l'erreur due à la réaction imcomplète se compose de deux termes; le premier est égal à $\frac{I}{[I_d]_o}$, le second est fonction de $E_B - E_A$.

En réalité avant le point B, l'oxydation du solvant n'est pas rigoureusement nulle et elle prend plus d'importance lorsque le potentiel de l'électrode se rapproche du potentiel du point B. Il en résulte une erreur par excès, x croissant moins vite que la durée d'électrolyse. On peut calculer cette erreur lorsque l'on arrête l'électrolyse en B, à partir des équations des courbes de polarisation du réducteur et de l'eau. Elle est du même ordre de grandeur que le deuxième terme de l'erreur par défaut provenant de la réaction incomplète et dépend aussi de $E_B - E_A$; elle le compense donc partiellement. Les conditions précédentes sont donc un peu trop rigoureuses, mais en première approximation, elles restent valables.

Du point de vue pratique, une autre considération intervient: la réaction d'électrolyse doit être réalisée en un temps acceptable. L'expérience montre que ceci est difficilement réalisable, car la condition $\frac{I}{[I_d]_o} \leqslant 10^{-3}$ (0.1 %) limite la densité de courant I à de faibles valeurs.

On a intérêt à agiter énergiquement la solution pour augmenter la densité du courant de diffusion (électrode tournante ou vibrante par exemple).

L'expérience montre que dans une solution ainsi agitée, de concentration $10^{-2} N$ ($n = 1$) la densité du courant limite de diffusion est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2.

La densité de courant imposée ne pourra donc dépasser $\frac{[I_d]_o}{1000}$ soit $4 \cdot 10^{-6}$ A/cm^2 si l'on veut que l'électrolyse soit quantitative à 0.1 % près.

On a intérêt à augmenter le plus possible la surface de l'électrode pour accélérer la réaction. Soit par exemple une électrode de 25 cm^2, le courant sera donc de

Bibliographie p. 416

10^{-4} A. Pour $n = 1$, 50 ml de solution 10^{-2} correspondent à 50 coulombs soit 6 jours. Si l'on se contente d'une électrolyse à 1 % près, on pourra choisir un courant 10 fois plus grand et il faudra alors 14 heures.

La concentration initiale de la solution est sans influence car pour une concentration initiale 10 fois plus petite, le courant de diffusion sera 10 fois plus petit, donc aussi le courant utilisable.

Il faut cependant noter qu'au point de vue pratique l'utilisation de faibles concentrations permet un montage à intensité constante beaucoup plus simple.

UTILISATION D'UN SYSTÈME OXYDO-RÉDUCTEUR AUXILIAIRE

On est donc amené en général à accélérer l'électrolyse. On peut obtenir ce résultat par addition dans le cas présent d'un réducteur auxiliaire Réd.$_A$ remplissant certaines conditions.

Représentons Fig. 2 a les courbes de polarisation dans les conditions initiales de Réd.$_1$, Réd.$_A$, et d'un réducteur parasite (le solvant par exemple).

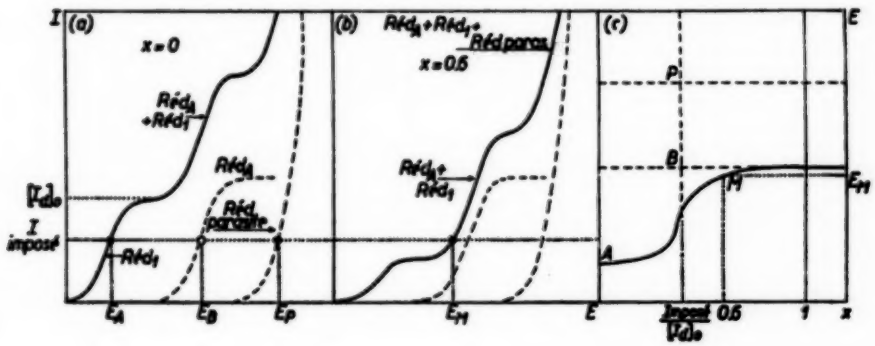


Fig. 2. Courbes de polarisation de la solution titrée pour $x = 0$ et $x = 0.6$. Courbe potentiométrique correspondante $E = f(x)$

La densité de courant I imposée est choisie assez grande pour que l'électrolyse soit rapide mais la réaction est alors loin d'être quantitative lorsque le saut de potentiel a lieu (Fig. 2 c). A partir de ce moment Réd.$_A$ est oxydé en Ox.$_A$ en même temps que Réd.$_1$ est oxydé en Ox.$_1$ (Fig. 2b). Il suffit que Ox.$_A$ soit susceptible de réagir chimiquement assez rapidement et d'une manière quantitative sur Réd.$_1$ pour que la réaction soit poursuivie rapidement jusqu'à disparition de Réd$_1$.

De cette façon la réaction est complète; si par ailleurs l'oxydation de Réd.$_A$ se fait avec un rendement de 100 %, il en est de même finalement pour le réducteur à titrer.

Bibliographie p. 416

On peut encore dès le début de l'électrolyse se trouver dans les conditions de la Fig. 2b avec oxydation simultanée à l'électrode de Réd.$_1$ et Réd.$_A$ ou encore oxyder directement Réd.$_A$ (Fig. 3 a, 3b et 3c), Ox.$_A$ formé réagissant sur Réd.$_1$.

Conditions expérimentales

Il faut d'abord remarquer qu'au cours du dosage la concentration de Ox.$_A$ doit rester négligeable; la concentration de Réd.$_A$ garde pratiquement sa valeur initiale.

1. La densité de courant imposé est choisie de telle façon que la durée de l'électrolyse soit correcte.

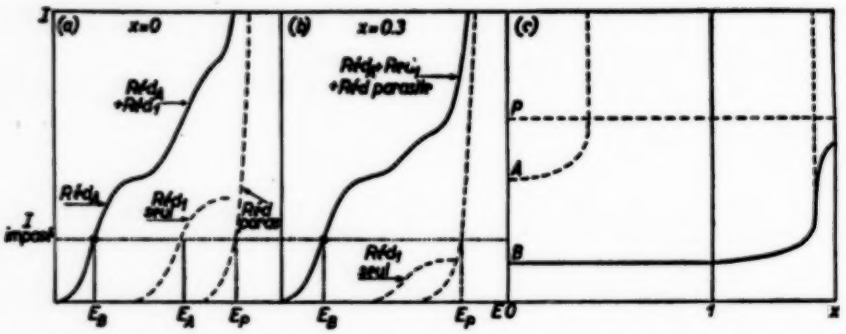


Fig. 3. Courbes de polarisation de la solution titrée pour $x = 0$ et $x = 0.3$ lorsque le réducteur auxiliaire est plus réducteur que le corps titré. Courbe potentiométrique correspondante

Dans tous les cas, on a intérêt à prendre une grande électrode pour réduire la durée de l'électrolyse sans augmenter la densité I.

Si l'on reprend l'exemple précédent $c_o = 10^{-2}\,N$; 50 ml de solution; $S = 25$ cm^2, il peut être possible par exemple de choisir I = 0.1 A, et la réaction demande alors 10 minutes.

2. Le rendement en quantité d'électricité, vis-à-vis de la formation de Ox.$_A$ reste supérieur à 99.9 % si, au potentiel auquel Réd.$_A$ s'oxyde avec une densité de courant I, l'eau s'oxyde avec une densité de courant inférieure à $10^{-3}\,I$.

Ce qui peut encore être traduit par

$$E_P - E_B > \frac{0.18}{\beta n}\ \text{v}$$

E_P et E_B étant les potentiels respectifs d'oxydation de l'eau et de Réd.$_A$ avec une densité de courant I, β et n se rapportant à l'eau (Fig. 2a).

3. Le rendement en quantité d'électricité utilisée pour l'oxydation de Réd.$_1$, ne reste égal à 99.9 % que si Ox.$_A$ ne réagit pas sur l'eau.

4. L'anode qui a été utilisée pour l'électrolyse ne peut alors servir comme

Bibliographie p. 416

électrode indicatrice (Fig. 3c). Il est nécessaire pour voir la fin de la réaction d'utiliser un dispositif auxiliaire potentiométrique ou ampérométrique par exemple qui décèle la disparition de Réd.$_1$ ou l'apparition de Ox.$_A$. Il faut que ces deux phénomènes se produisent bien au point équivalent théorique.

Si la réaction chimique est assez rapide l'équilibre peut être pratiquement atteint à chaque instant. Supposons que l'on puisse l'écrire

$$\text{Réd.}_1 + \text{Ox.}_A \rightleftharpoons \text{Ox.}_1 + \text{Réd.}_A \text{ avec } \frac{|\text{Ox.}_1|\,|\text{Réd.}_A|}{|\text{Réd.}_1|\,|\text{Ox.}_A|} = K \gg 1$$

Au point équivalent théorique, c'est-à-dire lorsque la quantité d'électricité théoriquement nécessaire a été utilisée, s'il reste du réducteur Réd.$_1$, c'est qu'une quantité correspondante de Ox.$_A$ formé n'a pas réagi. On peut donc écrire:

$$|\text{Réd.}_1| = |\text{Ox.}_A|$$

par ailleurs: $|\text{Ox.}_1| \neq c_o$ et $\text{Réd.}_A \neq c_A$

d'où $|\text{Réd.}_1|^2 = \frac{c_o c_A}{K}$ et $\frac{|\text{Réd.}_1|}{c_o} = \sqrt{\frac{c_A}{K c_o}}$

La proportion de réducteur qui reste au point équivalent croît avec la concentration initiale du réducteur auxiliaire. On n'a donc pas intérêt à prendre c_A inutilement grand, sinon il en résulte une erreur supplémentaire. On prend une concentration c_A telle, que la densité de courant limite de diffusion de Réd.$_A$ soit légèrement supérieure à la densité de courant imposée I.

L'erreur est d'autant plus grande que la réaction est moins quantitative, et la solution plus diluée. En solution très diluée il faut corriger cette erreur par certains artifices, comme le „prétitrage" du réducteur auxiliaire[3, 4, 5].

5. Pour diminuer la valeur de $\frac{|\text{Réd.}_1|}{c_o}$ au point équivalent on a intérêt à augmenter K c'est-à-dire à rendre la réaction plus quantitative. Pour cela le système auxiliaire doit avoir un potentiel normal aussi élevé que possible, dans les limites permises par les conditions (2) et (3).

En *résumé*, le système auxiliaire doit être „réversible" et être choisi de telle façon que son potentiel normal soit aussi élevé que possible dans la mesure où Réd.$_A$ s'oxyde avant l'eau sur l'électrode et où Ox.$_A$ n'oxyde pas l'eau de façon notable.

La concentration du réducteur est choisie de façon à assurer un courant d'électrolyse suffisant pour que le dosage soit rapide, sans qu'elle soit en excès.

Remarques. 1. Les phénomènes seraient analogues si la réaction coulométrique était une réduction. L'eau peut alors être réduite. L'oxygène peut aussi gêner dans de nombreux cas.

2. Si les compartiments cathodique et anodique ne sont pas séparés on peut craindre que Ox.$_1$ soit réduit à la cathode en redonnant Réd.$_1$ ou que les produits de réduction provenant de la cathode soient réoxydés à l'anode.

Bibliographie p. 416

Ce n'est donc que dans certains cas particuliers que l'on peut opérer sans séparation des deux électrodes.

EXEMPLES D'APPLICATIONS

Coulométrie sans système auxiliaire

Nous avons dit que celle-ci est difficilement utilisable, parce que les conditions d'exactitude sont incompatibles avec la rapidité du dosage.

Cependant, lorsque le corps à doser est un des ions du solvant lui-même par exemple H^+ l'intensité que l'on peut utiliser n'est plus limitée. C'est ainsi que des acides peuvent être titrés par coulométrie directe:

$$2\ H^+ + 2\ e \rightleftharpoons H_2$$

Le point équivalent peut être décelé soit par un indicateur de pH[6] soit par potentiométrie[7].

De même le problème ne se présente pas comme celui que nous avons traité, lorsque la coulométrie est effectuée par oxydation d'un métal déposé au préalable. Le courant limite de diffusion n'existe plus; on peut imposer une intensité suffisante. Le point équivalent est décelable par un saut de potentiel de l'électrode elle-même[8].

Coulométrie avec système oxydo-réducteur auxiliaire

La difficulté est de trouver un système suffisamment „réversible" qui puisse jouer le rôle d'intermédiaire. Jusqu'à présent les systèmes proposés sont: Cl_2/Cl^-, Br_2/Br^-, I_2/I^-, Fe(II)/Fe(III), Ce(III)/Ce(IV) et Cu(I)/Cu(II). Le système Br_2/Br^- en particulier a été utilisé pour doser en milieu acide le thiodiglycol[9], l'arsenic(III)[10], l'iodure[11] et l'antimoine(III)[12]. Ces dosages sont effectués avec deux électrodes de platine, la cathode étant placée à l'intérieur d'un tube de verre qui empêche pratiquement la diffusion de l'hydrogène dans la solution. Le point équivalent est décelé par ampérométrie au moyen d'un dispositif supplémentaire.

La même méthode a été utilisée pour la bromuration de l'oxine[13]. La cathode coulométrique proposée est une électrode au calomel. Les systèmes auxiliaires Cl_2/Cl^- et I_2/I^- ont été proposés pour doser l'arsenic(III) en milieu acide[14] et neutre[15], et le système Cu^+/Cu^{+2}, pour le dosage du vanadate et du chromate dans des conditions d'acidité bien définies afin d'éviter le dépôt de cuivre à la cathode[16].

Les systèmes Br_2/Br^- et Cu^+/Cu^{+2} ont été employés simultanément comme auxiliaires dans la bromuration de l'aniline[17]. Le brome est d'abord formé en excès, puis l'excès est titré par réduction, le système Cu^+/Cu^{+2} lui servant alors d'auxiliaire.

Le système Fe^{+2}/Fe^{+3} a été utilisé pour le dosage du cérium(IV), le point équivalent étant décelé par potentiométrie à courant nul avec un système d'électrodes bimétalliques[18]. Ce même système auxiliaire a été utilisé dans le cas de

Bibliographie p. 416

microdosages coulométriques du permanganate (jusqu'à $3 \cdot 10^{-3}$ γ/ml de manganèse)[5] et du vanadate[4]. La difficulté réside alors surtout dans la détection du point équivalent. Les auteurs utilisent une ampérométrie dans des conditions strictement définies. L'anode du circuit générateur et la cathode du circuit ampérométrique sont des électrodes de référence.

La même méthode a été proposée pour doser des traces de fer(II) avec le système Ce(III)/Ce(IV) comme intermédiaire[3].

AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE LA COULOMÉTRIE À INTENSITÉ CONSTANTE

Comme la coulométrie en général, elle ne nécessite pas l'emploi de solutions titrées. Le dispositif à intensité constante peut être réalisé assez facilement, tout au moins lorsqu'on utilise de petits courants, c'est-à-dire aux faibles concentrations, et la mesure de la quantité d'électricité se ramène simplement à la mesure d'un temps.

L'utilisation des systèmes oxydo-réducteurs auxiliaires — qui est pratiquement toujours nécessaire — rend son domaine d'utilisation presque aussi grand que le domaine des réactions d'oxydo-réduction proprement dites.

La précision obtenue par les différents auteurs est bonne puisqu'elle est souvent de l'ordre de 0.2 %.

Les derniers travaux montrent que la coulométrie à intensité constante peut être rendue très sensible puisqu'on peut doser moins de 10^{-2} γ/ml de certains corps.

L'inconvénient est que le montage est souvent assez compliqué, les compartiments anodique et cathodique doivent en général être séparés et il est souvent nécessaire d'avoir deux circuits électriques: un circuit générateur et un circuit indicateur.

Enfin, soulignons que la mise au point d'un dosage peut être beaucoup facilitée par la connaissance des courbes de polarisation des différents systèmes mis en jeu. Toutes les conditions que nous avons établies peuvent s'en déduire facilement.

RÉSUMÉ

Les courbes de polarisation permettent de prévoir les conditions précises de la coulométrie à intensité constante: choix de la densité de courant, des systèmes auxiliaires et précision possible du dosage. Nous avons pour cette étude utilisé les résultats précédemment obtenus pour la potentiométrie à intensité constante.

SUMMARY

The conditions for coulometric determinations at constant intensity can be deduced from the polarisation curves; these are choice of current density and auxiliary systems, and possible accuracy of the determination. We have used for this study the results previously obtained for potentiometry at constant intensity.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Polarisationskurven kann man die genauen Bedingungen der Coulometrie bei konstanter Intensität voraussagen: Wahl der Stromdichte und der Hilfsysteme, mögliche Genauigkeit der Bestimmung. Für diese Untersuchung wurden die früher für die Potentiometrie bei konstanter Intensität erhaltenen Ergebnisse angewendet.

Bibliographie p. 416

BIBLIOGRAPHIE

1 L. SZEBELLEDY ET Z. SOMOGGI, *Z. Anal. Chem.*, 112 (1938) 313, 323, 332, 385, 391, 400.
2 R. GAUGUIN, G. CHARLOT, J. BADOZ ET C. BERTIN, *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 360.
3 W. D. COOKE, C. N. REILLEY ET N. H. FURMAN, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1662.
4 N. H. FURMAN, C. N. REILLEY ET W. D. COOKE, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1665.
5 W. D. COOKE, C. N. REILLEY ET N. H. FURMAN, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 205.
6 L. SZEBELLEDY ET Z. SOMOGYI, *Z. Anal. Chem.*, 112, (1938) 323, 332.
7 J. EPSTEIN, H. A. SOBER ET S. D. SILVER, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 675.
8 W. E. CAMPBELL ET U. B. THOMAS, *Trans. Electrochem. Soc.*, 75 (1939) 303.
9 J. SEASE, C. NIERMANN ET E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 197.
10 R. J. MYERS ET E. H. SWIFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1047.
11 W. S. FOOSTER, P. S. FARRINGTON ET E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 21 (1947) 1457.
12 R. A. BROWN ET E. H. SWIFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2717.
13 W. N. CARSON, JR., *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1565.
14 P. S. FARRINGTON ET E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 889.
15 W. J. RAMSEY, P. S. FARRINGTON ET E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 332.
16 D. J. MEIER, R. J. MYERS ET E. H. SWIFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2340.
17 R. P. BUCK ET E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 499.
18 W. D. COOKE ET N. H. FURMAN, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 896.

Reçu le 6 juin 1952

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF MIXTURES OF SULFONAMIDES II *

by

P. L. DE REEDER
The Hague (Netherlands)

b. Separations and identity tests

As mentioned in our first publication (concerning the preliminary examinations in the qualitative analysis of mixtures of sulfonamides) we shall now discuss methods to separate the mixture into some well-defined groups and finally into the pure compounds. In the procedure adopted to perform these separations use is made of the different solubilities of the sulfonamides in a number of solvents (*cf.* Table II in our first publication). In many cases it will appear more advisable to use chromatographic methods, but, since we intended to work out the methods as generally as possible, we shall discuss chromatographic methods separately in subsequent papers. In every particular case, therefore, the investigator can decide for himself whether it is advisable to follow the scheme or to use chromatographic methods.

In Table II, the sulfonamides are already divided into two large groups:
Group I Compounds that are soluble in water.
Group II Compounds that are insoluble in water.

Sulfanilamide and sulfacetamide, which are both moderately soluble in water, are considered in both groups.

The separation scheme is for the most part summarized in the subjoined survey; the final steps are not included, however, since they depend upon the results of what we call the "group-examinations". They will be discussed in detail below.

Survey of the separation scheme

Group I Soluble in water.
Ia Insoluble in dilute acetic acid.
Ia1 Soluble in ethyl alcohol . . . . . Sulfacetamide, sodium irgamid, sodium irgafen, sodium sulfathiazole.

* Part I, see *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 42.

References p. 427

Ia2 Insoluble in ethyl alcohol .... sodium sulfadiazine, sodium sulfamerazine, sodium sulfamezathine, sodium irgafen, sodium sulfathiazole, sodium sulfapyridine, sodium irgamid.

Ib Soluble in dilute acetic acid ..... sulfanilamide, sulfacetamide, sodium sulfacetamide, soluseptazine.

Group II Insoluble in water.

IIa Soluble in boiling water ..... sulfanilamide, sulfacetamide.

IIb Insoluble in boiling water.

IIb1 Insoluble in dilute sodium hydroxyde solution ..... irgafen, septazine, sulfaguanidine.

IIb2 Soluble in dilute sodium hydroxyde solution.

IIb2 A. Insoluble in dilute hydrochloric acid ..... irgamid, succinylsulfathiazole.

IIb2 B. Soluble in dilute hydrochloric acid .... sulfadiazine, sulfamerazine, sulfamezathine, elkosin, sulfathiazole, sulfamethylthiazole, sulfapyridine.

The separations can be performed on macro- and micro-scale; descriptions of the experimental methods given below are generally concerned with macro-quantities, but can easily be transformed to micro-quantities. Difficulties which may sometimes arise as a result of this transformation will be discussed.

A sample of the solid material is dried in a dessicator and well pulverized. This is of great importance, since many compounds have the property to dissolve but very slowly in a suitable solvent. This can only be overcome by a division as fine as possible.

An aqueous solution of sulfonamides (*e.g.* an ampulla solution) can only contain compounds of group I, so in this case there is no need of previous drying and pulverising.

About 5 g of the mixture is accurately weighed and added to 50 ml of distilled water at room temperature. Solution is promoted by stirring and shaking; pieces that do not moisten are rubbed to powder by means of a glass rod. No dry particles must be left. The mixture is set aside for ten minutes.

If a clear solution is obtained, the mixture contains only compounds belonging to group I, so in this case the solution can directly be treated according to the scheme of group I (see below).

A turbid solution is centrifuged or filtered (the first method is more convenient, but a high-speed centrifuge is needed since many suspended particles are of minute size). The residue is thoroughly washed with distilled water. In this way there is obtained:

a clear filtrate, which contains the water-soluble sulfonamides . . . . . Group I

References p. 427

a residue, which contains the water-insoluble sulfonamides . . . . . Group II

The treatment of group II will be the subject of subsequent papers.

Treatment of Group I

With the exception of sulfacetamide and sulfanilamide all compounds belonging to this group are sodium salts. Therefore, on addition of dilute acetic acid to the aqueous solution of these salts the free acids will be obtained; experimentally it was found that a number of them are practically insoluble in dilute acetic acid.

Dilute acetic acid (3 %) is added *drop by drop* to the clear solution until slightly acid reaction on litmus. While adding, the solution is constantly stirred. Addition of too much acetic acid must be carefully avoided to prevent solution of the precipitated sulfonamides.

The precipitation is centrifuged or filtered. Completeness of precipitation is tested in the clear filtrate with another drop of dilute acetic acid.

In this way, group I has been divided into two parts:

a residue, insoluble in dilute acetic acid . . . . . Group Ia
including irgamid, sulfadiazine, sulfamerazine, sulfamezathine, irgafen, sulfacetamide, sulfapyridine, sulfathiazole.

a dilute acetic acid filtrate . . . . . Group Ib
including soluseptazine, sulfanilamide and sulfacetamide.

Notes.

1. Sulfacetamide may be found in group Ia as well as in group Ib. If the original solution contained sodium sulfacetamide, the free acid will be precipitated upon addition of acetic acid so far as is allowed by the saturation concentration.

2. Compounds of group Ia are not absolutely insoluble in dilute acetic acid. Solubilities in 3 % acetic acid range from 0.2 % (irgamid) to 1.4 % (sulfamezathine). The filtrate does not contain 3 % acetic acid, however, and hence the quantities dissolved are still less. They are not taken into account, therefore.

3. Henceforth, the compounds of group I will always be mentioned with the names of their free acids. It must be borne in mind, however, that in this group they originally are sodium salts!

Treatment of Group Ia

After filtration, the precipitate is *thoroughly* washed with water (the filtrate must not be added to group Ib!). The acetic acid (or acetate ion) must be removed *completely* to avoid serious complications during subsequent analysis. Frequently the precipitate sticks together as a mass of big lumps. These lumps have to be dried and pulverized previous to washing. Washing is continued until the filtrate is free from acetic acid or acetate ion.

References p. 427

The best way to detect the presence of this ion is to use the reaction of TSCHIRCH[34] in the performance of DE WOLFF[35]. In this performance, the sensitivity is 1: 30.000.

After drying, the precipitate is weighed and the weight compared with that of the original sample. In this way, an excellent and simple indication is obtained concerning the part of the mixture which belongs to group Ia.

Next, one part of the dried and weighed sample is treated with twelve parts of ethyl alcohol (96 %) in the way indicated above under the treatment with water. If the sample dissolves completely it only contains sulfonamides of group Ia1. Otherwise the insoluble part is centrifuged or filtered.

From the solubilities indicated in Table II it is evident that

a) dissolves completely	sulfacetamide;
b) dissolves for the most part	irgamid;
c) dissolve partly	irgafen, sulfathiazole;
d) dissolve slightly	sulfapyridine and the sulfapyrimidines;
e) the residue will contain	mainly compounds of c and d, possibly some irgamid. Irgamid will dissolve completely, however, if present in small amounts.

A remaining precipitate is centrifuged and washed with *little* alcohol; the washing-alcohol is added to the rest of the alcoholic solution. The residue is dried and weighed. Since the weight of the total sample before the treatment with alcohol is known, the part dissolved is thus known. If this part is very large, the compounds dissolved will mainly be sulfacetamide and/or irgamid (a and b, see above). This conclusion may be drawn, since the components of mixtures of sulfonamides nearly always are present in equal amounts (50/50 or 30/30/40). Consequently, there is but little chance of overlooking a compound.

Thus, group Ia has again be divided into two parts:

a solution in ethyl alcohol . . . . . Group Ia1
including sulfacetamide, irgamid and, in smaller quantities, irgafen and sulfathiazole; also compounds of group Ia2 in very small quantities.

a residue, insoluble in ethyl alcohol . . . . . Group Ia2
including sulfadiazine, sulfamerazine, sulfamezathine, sulfapyridine, irgafen, sulfathiazole and a little irgamid.

Group Ia1 will be treated in the rest of this paper; group Ia2 will be the subject of the next paper.

Treatment of Group Ia1

In this group we start with tests for the detection of the compounds that may be present. The tests chosen were carefully selected in such a way that *only reactions will be described that are not interfered by other sulfonamides which may be present in this group.* Exceptions to this rule are discussed. Since the *possible* composition of the group was known (*viz.* all sulfonamides of the group may be present in the mixture), all complications that might arise could be allowed

References p. 427

for. Therefore, all tests are completely specific within the limitation of the group, unless otherwise stated.

Previous to the tests the alcoholic extract is evaporated to dryness on the waterbath.

a) Tests for the presence of sulfacetamide.

aa) Detection of acetic acid after hydrolysis.

100-200 mg of the residue of the alcoholic extract are refluxed during 10 minutes with 3-5 ml of concentrated hydrochloric acid. Next, the main part of the liquid is distilled into a test-tube. If sulfacetamide is present, the distillate contains approximately 1 % of acetic acid. This acid can be detected by means of the following reactions:

aa1) Part of the distillate is neutralized with anhydrous potassium carbonate. It is then evaporated to dryness and the residue mixed up with a little arsenic

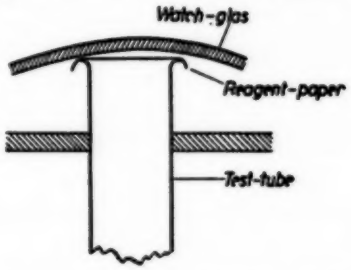


Fig. 9. Fixation of the reagent paper for the indigo test

trioxide. Upon heating of this dry mixture the disagreeable smell of cacodyl oxide $((CH_3)_2As)_2O$ is observed. This reaction is very sensitive and not affected by the presence of a large quantity of KCl. KNO_3 does interfere, however (oxidation of trivalent arsenic); therefore hydrolysis cannot be performed with nitric acid[36].

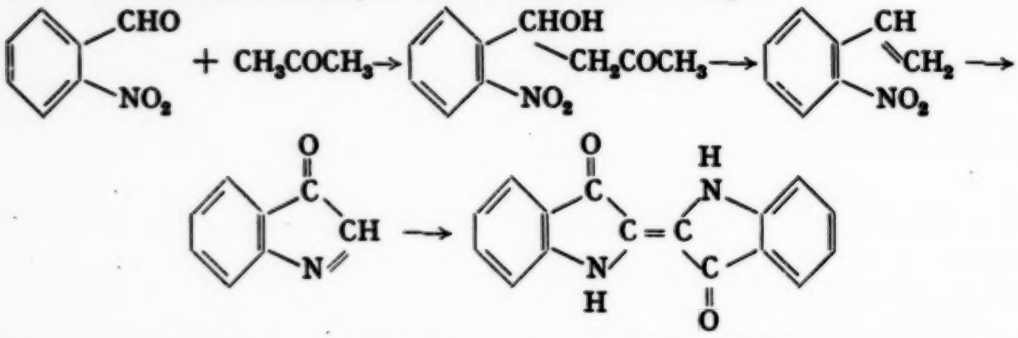
aa2) An equal volume of concentrated sulfuric acid is added to the distillate and then 1 drop of amyl alcohol for each 5 ml liquid. The solution is gently heated and then cooled again, while the test-tube is closed by a cork. After the liquid has reached room temperature the tube is opened and the pleasant smell of amyl acetate observed (performance of SCHOORL[37], vol. II, p. 216).

Sometimes the smell of the vapours of hydrochloric acid interfere; the liquid is then diluted with water before final observation. Care must be taken during addition of the sulfuric acid; the solution must be well cooled, since otherwise violent boiling may occur with expulsion of HCl-vapours; this causes losses of the acetic acid to be detected. Heat is only applied after complete mixing.

aa3) A very sensitive reaction is due to FEIGL *et al.*[38]. The acid distillate is neutralized with calcium carbonate and next evaporated to dryness. The residue is placed in a test-tube of hard glass; at the top of this tube a reagent paper is fixed in the way indicated in Fig. 9. The paper is soaked in a saturated, freshly prepared solution of *o*-nitrobenzaldehyde in 2 *N* NaOH; the paper is not dried.

References p. 427

Next, the solid in the tube is heated, at first gently, later higher. In case calcium acetate is present, vapours of acetone are expelled. These hot acetone vapours react with *o*-nitrobenzaldehyde under formation of indigo:



Hence, the yellow colour of the paper changes to blue or bluish green; this colour can be made more clearly visible by sprinkling the paper (after the reaction has been finished) with hydrochloric acid: the yellow colour of the reagent disappears and the blue one shows to better advantage.

The three reactions mentioned to detect acetic acid are the best ones which can be used. The reaction with lanthanium nitrate and iodine (see above) is less recommendable, since the distillate may contain dimethylbenzoic acid (from hydrolysed irgafen), which yields a precipitate with the lanthanium ion.

ab) Detection of acetic acid without previous isolation.

Here, only detection by conversion into amyl acetate is possible. Method: 10-20 mg of the mixture with 1 ml concentrated sulfuric acid and 1 drop amyl alcohol is heated to 100° C. See above (aa2).

b) Tests for the presence of irgamid.

ba) Detection of acetone after oxidation.

100 mg of the substance is dissolved in 3-5 ml sulfuric acid (20 %). The solution (which does not need to be clear) is placed in the distillation apparatus, drawn in Fig. 10; the receiver contains 1 ml of water. The solution is heated to 80° C and next 0.2 *N* $KMnO_4$ is added drop by drop from the tapfunnel under constant swirling, until no further decoloration takes place.

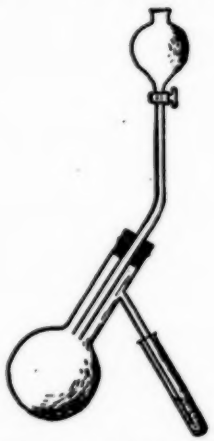


Fig. 10. Distillation apparatus for the reaction of irgamid and potassium permanganate

The vapours contain acetone which dissolves in the water (during oxidation the side-tube of the distillation-flask must range below the water-surface). After addition of the required amount of permanganate solution the reaction-mixture is heated for another five minutes at 80-90° C.

The acetone in the aqueous solution is detected as follows.

References p. 427

ba1) (FEIGL[39]). One drop of the solution is placed in a little crucible and mixed with one drop of sodium nitroprusside solution (5 %) and one drop of sodium hydroxide (30 %). After some time, during which some coloration usually takes place, one or two drops of glacial acetic acid are added. A pink-red colour develops if acetone is present.

ba2)[40]. A drop of the solution is placed in a little test-tube and mixed with a drop of a saturated solution of *o*-nitrobenzaldehyde in 2 *N* NaOH. The solution is heated for some time in a water-bath. Next, it is cooled and extracted with chloroform. A blue coloration of the chloroform layer, caused by the presence of extracted indigo, proves the presence of acetone (*cf.* the detection of acetic acid above, aa3).

bb) Vanilline reaction.

This reaction has been amply discussed in our first paper of this series.

c) Tests for the presence of irgafen.

A reasonable quantity of this compound may be present in this group. If 0.5 g substance of group Ia, containing no other compounds beside irgafen, was treated with 9-10 ml of ethyl alcohol, about 0.15 g of irgafen would have been dissolved; if other compounds were present, the quantity of irgafen dissolved would have been yet more. In this case, irgafen may even be present in the group under consideration and absent in group Ia2.

ca) Detection of 3,4-dimethylbenzoic acid.

We already discussed this reaction in our first paper. Little need be added here. The alcoholic residue is used instead of the sublimate; if more compounds are present, 50-100 mg are boiled with 3-4 ml of hydrochloric acid.

cb) Reaction with sodium hydroxide.

Typical of irgafen is the reaction with NaOH, which yields a colourless precipitate. This precipitate proved to be the sodium salt of irgafen, which is soluble in water but almost insoluble in NaOH. The reaction is specific for the pure compound as well as for a mixture containing irgafen.

A little quantity of the solid is mixed up with a drop of 5 % NaOH on an object-slide. Some turbidity may remain, but does not interfere. The course of the reaction now depends upon the number of substances present in the original mixture of the group.

If no other compounds are present in addition to irgafen, precipitation of colourless needles starts after a few minutes; first, they develop along the edge of the drop, later through the whole liquid. Crystal forms are drawn in Fig. 11a (60×). Scratching during crystallisation results in formation of better formed crystals (Fig. 11b, 60×).

If other sulfonamides are present in addition to irgafen, crystallisation occurs *only* along the edge of the drop. Crystallisation through the liquid delays, also after scratching. The large crystals along the edge are drawn in Fig. 11c (60×). If a *very large* drop of NaOH is added to the solid, crystallisation will only occur

References p. 427

Fig. 11a. Sodium irgafen (60 ×)

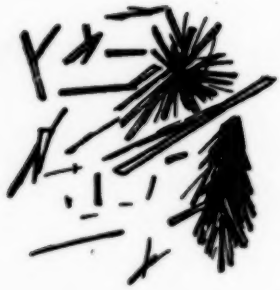


Fig. 11b. Sodium irgafen, after scratching (60 ×)

Fig. 11c. Sodium irgafen, crystals along the edge (60 ×)

Fig. 11d. Sodium irgafen, from a dilute solution (60 ×)

after at least 15 minutes (Fig. 11d, 60×). If much less NaOH is used, again only crystals along the edge are found. If 10 % NaOH is used instead of 5 %, a precipitation occurs through the whole drop, but the crystal forms are very indistinct.

Hence, the reaction is best performed by adding to the solid a medium-sized drop of a 5 %-solution of NaOH.

d) Tests for the presence of sulfathiazole.

This compound may be found here in nearly the same quantities as irgafen.

da) Coloration with nitrite.

A little quantity of the mixture is heated to boiling in much water. 1-2 ml of a sodium nitrite solution (20 %) is added to the hot liquid and the mixture again heated to boiling. A dark reddish-brown colour occurs if sulfathiazole is present. After cooling, a heavy precipitate is yielded.

This reaction (due to HOFFMANN AND WILKENS[9]) turned out to be completely specific for sulfathiazole, since all other compounds present in this group yield a yellow to orange colour and no precipitation.

The tests for sulfathiazole described below are all less satisfactory.

db) Expulsion of hydrogen sulphide upon heating.

From the discussion in our first publication about the expulsion of hydrogen sulphide on heating of sulfonamides, the conclusion may be drawn that in group

References p. 427

Ia1 sulfathiazole is the only substance exhibiting this property. Sulfamerazine and sulfamezathine interfere, however, since these compounds may be present in this group in little quantities (see above). Their absence is necessary, therefore, and must be proved independently.

The test is performed as described in our first publication.

dc) We also mentioned in our first paper the characteristic reaction with concentrated sulfuric acid and potassium bichromate. This reaction may be used also here. It is prevented, however, by the presence of irgamid, which is oxidized by the bichromate, developing a green dominating colour. A modification of the reaction, by which this difficulty might be avoided, could not be realized.

If irgamid is absent, however, the reaction is very satisfactory.

Fig. 12. Diazonium chloride of sulfathiazole

dd) Insoluble diazonium chloride.

According to the British Pharmaceutical Codex of 1949[41] the reaction is performed by dissolving 0.5 g of sodium sulfathiazole in 8 ml of concentrated hydrochloric acid and 35 ml of water. After cooling to 0-4° C 20 ml of 0.1 *N* sodium nitrite is slowly added with constant stirring. The yellow diazonium chloride precipitates.

Our experiences are as follows:

1. If the test is performed with the pure substance its result is excellent, apart from the strong retardation of crystallisation, which occurred many times (cooling, scratching). The precipitation is abundant. Crystal forms: needles and oblong yellow prisms (Fig. 12).

2. If other compounds are present in addition to sulfathiazole, the solution must be more concentrated to yield a distinct precipitate. The *total* volume of the solution must be reduced to 2/3-1/2 as compared with the volume given above. Therefore, a more concentrated nitrite solution is used, since the number of milliequivalents nitrite added must be the same (all compounds present have a free aromatic amino group!). The concentration of the HCl-solution is also increased.

Performed in this way the reaction gave good results.

3. If irgafen is present, a precipitation occurs immediately after addition of the nitrite. It dissolves completely after a short time and does not interfere with the reaction of the sulfathiazole.

The precipitate is also obtained upon treatment of pure irgafen. Its identity could not be established.

The yellow colour of the diazonium compound of sulfathiazole is not specific, since also sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamezathine yield this colour.

For the final identification of the compounds present in group Ia1, separation

References p. 427

of the mixture into the pure compounds and determination of the melting points is necessary.

a) Isolation of *sulfacetamide.*

A weighed quantity of the substance of group Ia1 is boiled with five to ten times this quantity of distilled water during a short time. The hot solution is filtered and cooled. Sulfacetamide separates in bright white crystals, which are filtered with suction, dried and weighed. After recrystallisation from water and drying, the melting point is determined. The values recorded in the literature range from 177 to 184° C, depending on the way in which the melting temperature was determined (*cf.* GAUTHIER[42], BÜRGIN[43]!).

This separation is based on the large difference between the solubilities in boiling water of sulfacetamide and the other compounds of group Ia1.

A survey of various identification reactions is given by LAPIÈRE[2].

b) To separate *irgamid* from irgafen and/or sulfathiazole the procedure of the separation of group IIb1, IIb2 A and IIb2 B is followed (see the general scheme given above). Since irgafen is in group IIb1 and irgamid and sulfathiazole in each of the two other ones, respectively, this method is a very simple one, giving excellent results.

Sulfacetamide is previously removed from the solid, which, after drying, is treated with 10 to 15 parts of 10 per cent. sodium hydroxide. The precipitate (sodium irgafen) is centrifuged and the clear, supernatant liquid decanted. Dilute hydrochloric acid (1 %) is carefully added until slightly acid reaction. A precipitation of irgamid hydrochloride occurs, while sulfathiazole hydrochloride is soluble in dilute HCl. The precipitate is centrifuged or filtered with suction, washed with a small quantity of dilute hydrochloric acid and dissolved in dilute sodium hydroxide. Irgamid is precipitated by adding dilute acetic acid (3 %). Purification by recrystallisation from a mixture of methyl alcohol and much water. Melting points recorded in the literature range from 175 to 180° C[43].

c) The precipitate of sodium irgafen is washed with a few drops of water and dissolved in a large volume of water; the solution is acidified with dilute acetic acid (3 %), the precipitate of *irgafen* filtered with suction, washed with water and recrystallised from ethyl alcohol and water. The melting point is 221-224° C[43].

A few identification reactions are given by SCHALLENBERG[14] and ROSENTHALER[44].

d) *Sulfathiazole* is obtained from the acid solution of its hydrochloride (see under b) by addition of dilute sodium hydroxide till slightly alkaline reaction and precipitation with dilute acetic acid. Recrystallisation: three times from ethyl alcohol.

Melting points recorded in the literature range from 194 to 204° C[2, 43, 45, 46]. Some authors mention the occurrence of a second modification of sulfathiazole, melting at 172° C (GAUTHIER[47], LEECH[48]). This modification must be unstable, since recrystallisation occurs above 175° C and remelting at 200° C. When verifying

References p. 427

these data with the aid of a capillary and a heating-block, we obtained no indication whatsoever of a melting point at 172° C; this melting point was observed, however, when using a melting-point microscope. In this case, the molten drops appeared to remain turbid above 175°; no recrystallisation occurred. The drops showed the appearance of a thick suspension of little crystals and not at all that of a liquid. Sharp transition to a clear liquid was observed at 199.5° (uncorr.). In a capillary the transition to the thick suspension at 172° C does not appear to be observable; the transition at about 200° C is observed as the only melting point.

A discussion of a number of identification reactions is given by LAPIÈRE[2].

In our third publication we shall discuss the treatment of the groups Ia2 and Ib.

SUMMARY

In this second paper, an outline is given of the separation scheme, based on the various solubilities of the sulfonamides. Next, the treatment of the first group (called group Ia1) and the separation of its components is discussed in detail. This group Ia1 includes sulfacetamide, sodium irgamid, sodium irgafen and sodium sulfathiazole.

RÉSUMÉ

Dans ce deuxième article, on discute la séparation de mélanges de sulfamidés, basée sur les différentes solubilités. Puis on traite la séparation et l'identification des substances du premier groupe (Ia1) soit: sulfacétamide, les sels de sodium de l'irgamide, de l'irgafène et du sulfathiazole.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser zweiten Veröffentlichung wird eine Übersicht über die Trennungen von Sulfonamidgemengen mit Hilfe von Lösungsmitteln gegeben. Die Trennung und der Nachweis der Verbindungen der 1. Gruppe (Gruppe Ia1) wird ausführlich besprochen. Diese Gruppe umfasst Sulfacetamid, Natrium-Irgamid, Natrium-Irgafen und Natrium-Sulfathiazol.

REFERENCES

34 E. TSCHIRCH, *Ber.*, 62 (1929) 2776.
35 C. J. DE WOLFF, *Pharm. Weekblad*, 86 (1951) 273.
36 E. TSCHIRCH, *Dtsch. Chem. Ztg.*, 1 (1949) 95; *C. A.*, 44 (1950) 5269 c.
37 N. SCHOORL, *Organische Analyse*, 3 volumes; 3rd ed., 1937 (Amsterdam).
38 F. FEIGL, J. V. SANCHEZ AND R. ZAPPERT, *Mikrochemie*, 17 (1935) 165; F. FEIGL, *Spot Tests*, 3rd ed. (Amsterdam 1947), p. 398.
39 B. VAN BITTO, *Ann.*, 267 (1883) 372; F. FEIGL, *Spot Tests* (l.c.) p. 349.
40 A. VAN BAYER AND V. DREWSEN, *Ber.*, 15 (1882) 2856; R. J. LE FÈVRE AND J. PEARSON, *J. Chem. Soc.*, 135 (1932) 2807; F. FEIGL, *Spot Tests* (l.c.), p. 351.
41 *Brit. Pharm. Codex*, 1949, p. 884.
42 B. GAUTHIER, *Ann. Pharm. franc.*, 3 (1945) 76.
43 A. Bürgin, *Pharm. Acta Helv.*, 23 (1948) 231.
44 L. ROSENTHALER, *Pharm. Acta Helv.*, 21 (1946) 112, 140, 220.
45 W. A. LOTT AND F. H. BERGEIM, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 3593.
46 H. WOJAHN,, *Dtsch. Apoth. Z.*, 57 (1938) 239.
47 B. GAUTHIER, *Ann. Pharm. franc.* 2 (1944) 166.
48 N. LEECH, *J. Am. Med. Assoc.*, 4 (1941) 116.

Received July 24th, 1952

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF MIXTURES OF SULFONAMIDES III *

by

P. L. DE REEDER

The Hague (Netherlands)

Treatment of Group Ia2

Group Ia2 includes a few sulfonamides that are almost insoluble in ethyl alcohol, *viz.*, sulfadiazine, sulfamerazine, sulfamezathine, sulfapyridine, irgafen and sulfathiazole; sometimes, a very small quantity of irgamid may also be present.

In our second paper we emphasized that the compounds of the groups Ia and Ib occur in the original sample in the form of their sodium salts.

a) Tests for the presence of sulfadiazine.

aa) Detection of 2-aminopyrimidine by means of the Raybin-reaction.

This reaction has been discussed in detail in our first paper[54], and nothing need be added here.

Since, moreover, the reaction is very sensitive and completely specific, it is not necessary to carry out other tests.

b) Tests for the presence of sulfamerazine and sulfamezathine.

With the exception of the vanilline-reaction (which has been dealt with in our first paper[54]) no other reactions are known that can be used to detect the presence of these compounds (or of one of them) *in mixtures with other sulfonamides.* Fortunately, this vanilline-reaction is sensitive and specific; moreover, irgamid cannot interfere here, since in this group the two methyl pyrimidines are always present in much larger quantities. No confirmatory tests are necessary, therefore.

We could not realize any simple reaction that might be used to distinguish sulfamerazine from sulfamezathine when these two compounds are present together in the mixture. In this case, other means must be employed; chromatographic methods are most recommendable, of course.

c) Tests for the presence of sulfapyridine.

ca) Reaction with GROTE's reagent[49].

Preparation of the reagent: 2 g of sodium nitroprusside are dissolved in 40

* Part II, see *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 417.

References p. 437

ml of water; 2 g of hydroxylamine hydrochloride are added, and afterwards 4 g of sodium bicarbonate in small portions. When no more carbon dioxide is evolved, 0.1 ml of bromine is added and, after filtration, water supplied to 100 ml. The reagent is stable only for a few days.

10—100 mg of the substance are dissolved in 2—3 ml 0.1 *N* sodium hydroxide and 0.5 ml reagent is added to the solution. In case sulfapyridine is present, a bright- to dark-red colour develops after some minutes (this time depends on concentration and pH; the latter must not be too high). A light-green colour develops in the absence of sulfapyridine.

This reaction is not interfered with by the other sulfonamides of group Ia2.

d) Tests for the presence of irgafen.

The two reactions discussed in our second paper (group Ia1) can also be used here.

e) Tests for the presence of sulfathiazole.

The four reactions discussed in our second paper (group Ia1) can also be used here.

For ultimate confirmation of the identity of the compounds, isolation of the pure substances and determination of their melting points is necessary.

a) *Irgafen* is isolated in the form of its sodium salt. A weighed quantity of the substance of group Ia2 is treated with sodium hydroxide (10 %); the precipitate is filtered, dissolved in a large quantity of water and irgafen precipitated by means of acetic acid (*cf.* the previous paper). The quantity of irgafen obtained is weighed.

b) Isolation of the remaining compounds on the basis of the data of Table II[54] seems to be a difficult task. The trouble is the small difference between the various solubilities. This difficulty could be evaded, however, by using a number of solvents and mixtures of solvents at their respective boiling temperatures, where the differences in solubility are more pronounced. It is not possible, however, to give a general scheme in this case. In every particular case the method of separation must be established with the aid of the results of the previous tests, described above, and the solubilities included in Table IV. Often, more than one method may be chosen. A numerical example of such a separation procedure will be given in the next paper.

All solubilities included in Table IV hold at the respective boiling temperatures of the solvents. The same signs are used as in Table II[54].

The solubilities were determined by placing a weighed quantity (nearly 100 mg) of the pure, dry substance in a little erlenmeyer flask, fitted with a reflux condenser; measured quantities of the solvent were added through the condenser by means of a pipette. The contents of the flask were heated to boiling in an air bath. With the pipette, solvent was added at intervals till the solid was completely dissolved.

The solubilities of sulfamerazine in boiling ethyl alcohol and ethyl alcohol/water 1:1 are remarkable: although the substance is practically insoluble in water,

References p. 437

TABLE IV

Compound	Water	CH_3OH	C_2H_5OH	Acetone/water 1 : 1	Acetone/water 1 : 3
Sulfadiazine	— — —	— —	— —	— —	— — —
Sulfamerazine	+	+	+	+	—
Sulfamezathine	+	+ +	+ + +	+ +	+ +
Sulfapyridine	+	+	+ + +	+	—
Sulfathiazole	+ +	+ +	+ + +	+ +	+ +

Compound	C_2H_5OH/water 1 : 1	CH_3OH/water 1 : 1	CH_3OH/C_2H_5OH 1 : 1	CH_3OH/C_2H_5OH/H_2O 1 : 1 : 2
Sulfadiazine	— —	— —	+	+
Sulfamerazine	+ +	+ +	+	+
Sulfamezathine	+ +	+ +	+ +	+ +
Sulfapyridine	+ +	+ +	+ +	+ +
Sulfathiazole	+ +	+ +	+ +	+ +

its solubility in the boiling aqueous mixture is much higher than in pure ethyl alcohol. This property is very useful in the separation of mixtures of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamezathine (which are frequently used in therapeutics at present). Here, sulfamezathine can be separated from the two other compounds with the aid of boiling ethyl alcohol; the residue then can be divided into the pure substances by means of boiling ethyl alcohol/water 1:1 (this separation is more fully discussed as one of the numerical examples in the next paper). Afterwards, repeated recrystallisations are necessary, of course.

Sulfadiazine may always be separated with the aid of this solvent (C_2H_5OH/water 1:1), in which it is but very slightly soluble as compared with the other compounds of this group.

The following points must be borne in mind:

1) The substances must be weighed before and after every treatment (solution, recovery as a residue, etc.). Evaporations are always performed on a water-bath.

2) Before the treatment with a solvent a substance must *always* be pulverized to increase its rate of solution, which sometimes is very low.

3) *Calculation* of the quantities of the solvent to be employed must never be neglected. In this respect it is important to consider the following:

which substance is to be separated,
the other substances that may be present,
their deportment towards the solvent to be employed,
the quantities in which the various substances may be present,
in connection with what precedes: the quantity of the solvent that is to be used.

References p. 437

4) Sometimes, fractional extraction is advantageous. This means that the substance is extracted x times with V/x ml of the solvent instead of one time with V ml. Every fraction is collected and worked up separately. Since the first extracts will be saturated with respect to the substance to be isolated, they will contain relatively less impurities than the following ones.

Sometimes, the crystalline forms of the substances that separate upon cooling of the hot solutions are very characteristic. A number of examples are included in Fig. 13 to 17 (60×). Often, retardation of crystallisation occurs; this can be repressed by scratching with a glass-rod.

Melting points are recorded in the literature to be: sulfadiazine: 250-256°C[43], sulfamerazine: 234-238° C[43], sulfamezathine: 193-198°C[32, 43], irgafen: 221-224°C[43], sulfapyridine: 189-193°C[43], sulfathiazole: 194-202°C[2, 43, 45, 46]. Different modifications of sulfamezathine: *cf.* NORTHEY[1], p. 31.

Finally we may refer to some literature that contains a number of identification reactions for the compounds of group Ia2:

irgafen: SCHALLENBERG[14], ROSENTHALER[44];

sulfadiazine: LAPIÈRE[32], ROSENTHALER[44], KEENAN[50], SCHALLENBERG[14];

sulfamerazine: LAPIÈRE[32], SAMPLE[17], KEENAN[30], SCHALLENBERG[14];

Fig. 13a. Sulfamezathine from acetone/water 1 : 3

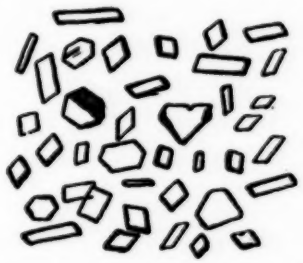


Fig. 13b. Sulfamezathine from C_2H_5OH/water 1 : 1, from CH_3OH/H_2O 1 : 1 and from $CH_3OH/C_2H_5OH/H_2O$ 1 : 1 : 2

Fig. 14a. Sulfadiazine from acetone/water 1 : 3

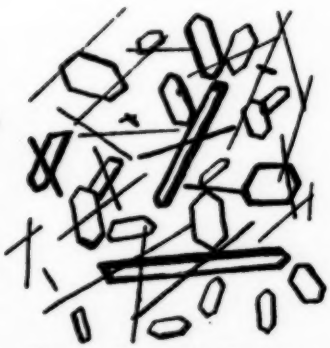


Fig. 14b. Sulfadiazine from C_2H_5OH/water 1 : 1

Fig. 14c. Sulfadiazine from CH_3OH/water 1 : 1

References p. 437

Fig. 15a. Sulfamerazine from acetone/water 1 : 3

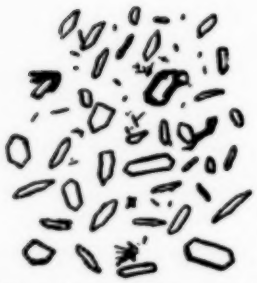


Fig. 15b. Sulfamerazine from C_2H_5OH/water 1 : 1

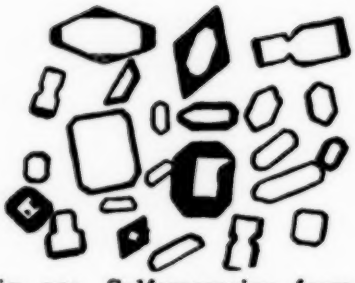


Fig. 15c. Sulfamerazine from CH_3OH/C_2H_5OH/water 1 : 1 : 2

Fig. 16a. Sulfapyridine from C_2H_5OH/water 1 : 1

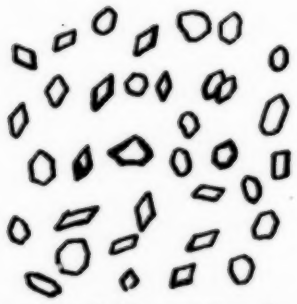


Fig. 16b. Sulfapyridine from CH_3OH/water 1 : 1 and from $CH_3OH/C_2H_5OH/H_2O$ 1 : 1 : 2

Fig. 17a. Sulfathiazole from water (a: rapid crystallisation, b: slow crystallisation)

Fig. 17b. Sulfathiazole from C_2H_5OH

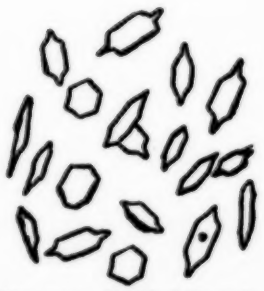


Fig. 17c. Sulfathiazole from acetone/water 1 : 1

References p. 437

sulfamezathine: LAPIÈRE[14], CARRO COLLAZO *et al.*[51], SCHALLENBERG[14];
sulfapyridine: LAPIÈRE[2], ROSENTHALER[44];
sulfathiazole: LAPIÈRE[2], SCHALLENBERG[14].

This, however, is only a little part of the vast amount of literature concerning these important compounds.

Treatment of Group Ib

This group includes the water-soluble compounds that are not precipitated upon addition of dilute acetic acid: soluseptazine, sulfanilamide and sulfacetamide (*cf.* the second publication).

At the end of the subsequent discussion mention will be made of a few other sulfonamides of less importance, which may also be encountered in this group.

Sulfacetamide will certainly be present in this group if it had been detected in group Ia. In this case, therefore, it is not necessary to test again for its presence. The reverse is *not* true, however. If in the original mixture "free" sulfacetamide has been present instead of its sodium salt, the former will have been extracted with water until the saturation-concentration was reached; on acidifying with acetic acid no precipitation will now occur, of course, and hence no sulfacetamide will be found in group Ia. But it will be present in the group under discussion.

This reasoning also holds for sulfanilamide, which can only be present as the free compound: its sodium salt is not used in therapeutics.

Soluseptazine is detected by adding an equal volume of 10 % HCl to a small quantity of the solution of the group and heating the liquid to boiling. Sulfur dioxide is then evolved; it may be detected by its smell and the discoloration of a iodine-starch paper.

Soluseptazine and sodium acetate have to be removed before detecting sulfanilamide and sulfacetamide. Since soluseptazine is a rather sensitive compound, this separation requires much care. First, the excess acetic acid in the solution is *carefully* neutralized by means of a 5 % sodium carbonate solution. This solution is added *drop by drop* with constant stirring, until no more carbon dioxyde is evolved on addition of more drops (*no other indicator* is used to detect the point of neutralisation). At this point, both acetic acid and the sulfonic-acid groups of soluseptazine have been converted into their sodium salts. The acid groups of sulfanilamide and sulfacetamide are still non-ionized, on the other hand, hence these compounds can easily be separated from the others by means of ethyl alcohol. It is very important, therefore, to avoid *any excess* of sodium carbonate during the neutralization.

The solution is now evaporated to dryness in vacuum with slightly heating to prevent decomposition of soluseptazine. The residue is dried, weighed, pulverized and extracted with five to ten parts of ethyl alcohol. The residue is filtered with suction and washed with alcohol.

References p. 437

The alcoholic solution may contain sulfanilamide and sulfacetamide, the residue soluseptazine and sodium acetate. Very small quantities of the compounds of group Ia that are slipped through the separation are usually present in the alcoholic solution; they have no influence, however, on the subsequent reactions and hence can be neglected.

In case soluseptazine is absent, acetic acid is removed by the same procedure: neutralization with Na_2CO_3, evaporation to dryness (vacuum is not necessary now) and extraction with ethyl alcohol.

a) Tests for the presence of sulfacetamide.

All tests mentioned in our second paper can also be used here. They are performed with the residue of the alcoholic extract, obtained after evaporation of the solvent.

b) Detection of sulfanilamide.

ba) Oxydation with concentrated sulfuric acid (MEL'KUMYANTS[52]).

1-2 *small* drops of concentrated sulfuric acid are added to a small quantity of the substance placed in a test-tube. The substance must not be wet through, but only superficially wetted by the acid. Next, the test-tube is carefully heated. At a given moment effervescence occurs and a very dark-blue solid is obtained. Heating is immediately stopped to prevent decomposition.

The compound obtained is not identical with the high-coloured one, which is yielded upon heating of pure dry sulfanilamide (LAPIÈRE[2]).

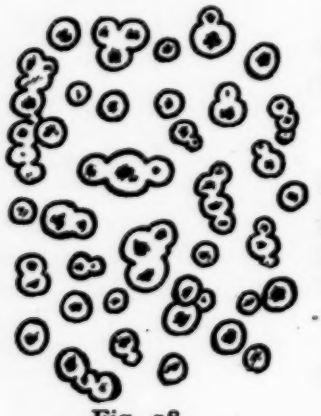


Fig. 18.
$(H_2N—C_6H_4SO_2N=)_2$

After cooling water is added to the solid. The blue compound dissolves, yielding a dark blue solution. This colour is more easily visible than the one of the solid.

The reaction is very sensitive and also specific.

Crystals of the blue compound may be obtained by extraction of the dry solid with 2-3 ml of boiling glacial acetic acid. Very typical, light-blue dish-shaped plates are obtained on cooling this solution (Fig. 18, 60×).

According to MEL'KUMYANTS the compound formed has the following structure:

$$H_2N—C_6H_4—SO_2—N=N—SO_2—C_6H_4\text{-}NH_2$$

A compound of this structure is obtained by LAPIÈRE[2] by oxydation of sulfanilamide with an alkaline solution of iodine, and also with an alkaline solution of potassium permanganate. The substance crystallizes from more dilute acetic acid in rhombs. Melting point after recrystallisation from glacial acetic acid: 325° C [2].

In an oxidation-reaction due to ARREGUINE[53] a dark-blue compound is also formed. Since in this case the colour turns to dark-red on addition of glacial acetic acid the compound formed must be another than the one described here. Moreover, this reaction of ARREGUINE proved to be non-specific.

References p. 437

c) Detection of soluseptazine.

This compound is detected in the solid residue obtained after the removal of sulfanilamide and sulfacetamide by means of ethyl alcohol.

ca) The expulsion of sulfur dioxide on heating an acid solution of the substance is already described above.

cb) An equal volume of 5 % sodium hydroxide is added to an aqueous solution of the substance and the liquid slightly heated. Decomposition occurs, yielding a yellow colour and a yellow precipitate. If the distinct smell of cinnamic aldehyde is observed the reaction may be called positive.

cc) Colour-reaction with nitrite and alkali (PESEZ[7]).

1 mg of the substance is dissolved in 1 drop of 4 *N* hydrochloric acid; 1-2 drops of sodium nitrite are added and the liquid is made alkaline by adding 2 drops of 4 *N* sodium hydroxyde. A dark-purple colour is yielded.

cd) Colour-reaction with resorcinol and sulfuric acid (DE WOLFF[13]).

A trace of resorcinol is mixed up with 1 ml of water and 3 ml of concentrated sulfuric acid. The faintly light-red liquid is divided over two test-tubes; to one tube 1 mg of the substance to be tested is added. Soluseptazine yields an intense red colour, which darkens on standing. The contents of the other test-tube serve as a blank test; here, no change of colour occurs.

The reaction is very sensitive.

Finally, the pure compounds are to be isolated from the mixture.

a) Starting from a difference in solubilities we did not succeed in realizing a rapid separation of soluseptazine and sodium acetate. It seems much more practical to use chromatographic methods in this case.

In addition to the reactions already mentioned above no other ones were found in the literature that might be considered specific for soluseptazine.

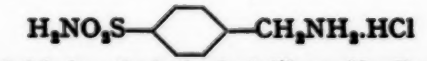
Pure soluseptazine has no melting-point, but decomposes gradually on heating.

b) Likewise, separation of a mixture of sulfanilamide and sulfacetamide proved to be impossible if based on differences in solubility in some particular solvent. In this case, also, use must be made of chromatography.

Of course, a mixture of sulfonamides may be encountered in practice which contains but one of these two compounds. Then only a recrystallization is necessary previous to the final determination of the melting-point. Sulfanilamide melts at 163-166° C[2, 55] (on different modifications *cf.* WHITE *et al.*[56]), sulfacetamide at 177-184° C[43]. A number of identification reactions are reviewed by LAPIÈRE[2].

A few other sulfonamides of less clinical importance also belong to this group 1b. They may be briefly reviewed here.

1) Marfanil.



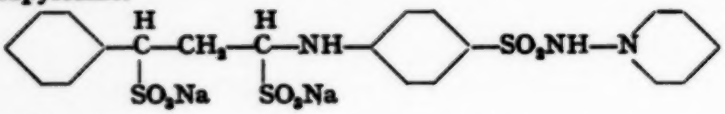
This compound is soluble in ethyl alcohol, like sulfanilamide and sulfacetamide. No analytical data were found in the literature that might be of value in distinguishing this sulfonamide from these two other compounds.

References p. 437

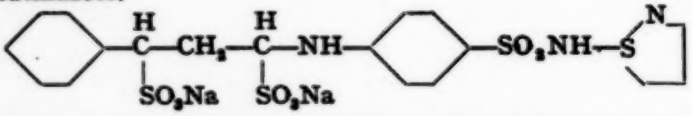
2) Prontosil soluble.

This dark-red azo-sulfonamide, which is insoluble in ethyl alcohol, has already been mentioned in our first paper[44] (p. 46). It is easily detected by its colour.

3) Solupyridine.



4) Soluthiazole.



These two compounds resemble soluseptazine in many of their properties They are also insoluble in ethyl alcohol; sulfur dioxide is expelled upon heating their acidified aqueous solutions; sodium hydroxide causes decomposition (smell of cinnamic aldehyde). May be the two colour-reactions (cc and cd) are specific for soluseptazine, however. (Since the two compounds were not at our disposal we could not investigate this.)

No reactions are known by means of which a distinction is possible between the three compounds when present together in a mixture. It also seems very difficult (if not impossible) to elaborate a method for the separation of mixtures of these three "solus", based on solubilities.

In our fourth paper we shall discuss the treatment of group II (the water-soluble sulfonamides), together with a few numerical examples of separation-procedures.

SUMMARY

In continuation of the discussion concerning a general scheme for the qualitative analysis of mixtures of sulfonamides, the so-called groups Ia2 and Ib are treated in this third paper. Group Ia2 includes sodium sulfadiazine, sodium sulfamerazine, sodium sulfamezathine, sodium sulfapyridine, sodium irgafen and sodium sulfathiazole. In addition to the solubilities of Table II[44], use is made in the separations of the solubilities at the boiling temperatures in a number of solvents, which are included in Table IV.

Group Ib comprises soluseptazine, sulfanilamide and sulfacetamide, and also a number of compounds of less importance, mentioned at the end of the paper.

RÉSUMÉ

Pour faire suite à la description d'une méthode générale d'analyse qualitative de mélanges de sulfamidés, l'auteur décrit les groupes Ia2 et Ib dans ce troisième mémoire. Le groupe Ia2 comprend les sels sodique de: sulfadiazine, sulfamérazine, sulfamézathine, sulfapyridine, irgafène et sulfathiazole. La séparation est basée sur les solubilités mentionnées dans les Tableaux II[44] et IV; celles du Tableau IV se rapportent aux solvants en ébullition.

Le groupe Ib comprend: soluseptazine, sulfanilamide et sulfacétamide, et quelques autres composés moins importants mentionnés à la fin de l'article.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Anschluss and die Beschreibung einer allgemeinen Methode für die qualitative Analyse von Mischungen wichtiger Sulfonamide wird in dieser dritten Mitteilung

References p. 437

die Behandlung der Gruppen Ia2 und Ib besprochen. Gruppe Ia2 enthält die Natriumsalze von Sulfadiazin, Sulfamerazin, Sulfamezathin, Sulfapyridin, Irgafen und Sulfathiazol. Die Trennungen werden mit Hilfe von Lösungsmitteln ausgeführt, welche in Tabelle II[54] und IV angeführt sind; die Löslichkeiten der Tabelle II beziehen sich auf siedende Lösungsmittel.

Gruppe Ib enthält Soluseptazin, Sulfanilamid und Sulfacetamid, und weiters einige Sulfonamide von geringer Bedeutung, welche am Schluss dieser Mitteilung kurz besprochen werden.

REFERENCES

[49] E. C. M. J. HOLLEMAN AND TH. DE JONGE, *Pharm. Weekblad*, 83 (1948) 1.
[50] L. KEENAN, J. Assoc. Offic. Agric. Chem., 26 (1943), 96; *C. A.*, 37 (1943) 2886[4].
[51] G. CARRO COLLAZO AND A. DOADRIO, *Farmacoterap. actual*, 3 (1946) 39; *C. A.* 40 (1946) 3735[4].
[52] N. B. MEL'KUMYANTS, *Farmatsiya* 1940, no. 4, 18; *C. A.*, 35 (1941) 2818[2].
[53] V. ARREGUINE, *Anales asoc. quim. Argentina*, 31 (1943) 38; *C. A.*, 37 (1943) 6595[4].
[54] P. L. DE REEDER, *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 42.
[55] C. G. VAN ARKEL, *Pharm. Weekblad*, 75 (1938) 389.
[56] B. J. WHITE, N. F. WITT, J. A. BILES AND C. F. POE, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 950.

Received August 15th, 1952

EINFACHE UND WIRKSAME ARBEITSHILFEN: (I) FILTERSTÄBCHEN (II) BICARBONATVENTIL

von

F. L. HAHN

„Control Quimico" Niza 64, México 6, D.F. (México)

I. FILTERSTÄBCHEN

Soll ein Niederschlag wieder gelöst werden, sei es zum Umfällen, um ihn zu titrieren oder selbst zur qualitativen Weiterverarbeitung, so ist Absaugen mit Hilfe eines Filterstäbchens in vielen Fällen ein geradezu ideales Arbeitsverfahren, da die im Fällungsgefäss haftenden Teile nicht herausgespült werden müssen sondern der Niederschlag in diesem selbst weiter verarbeitet wird. Hindernd stand bisher der weitgehenden Anwendung dieses Behelfes wohl nur der hohe Preis, bei nicht einmal voll befriedigenden Eigenschaften, der Filter mit Sinterplatte entgegen; die in der Mikroanalyse gut eingeführten Kapillarstäbchen mit Asbestfilter haben für gewöhnliche Arbeiten viel zu geringe Durchlaufgeschwindigkeiten. Durch Verwendung der seidenweichen und schmiegsamen Glaswolle, die seit einiger Zeit leicht zugänglich ist, können Filter mit breiter Fläche also grosser Durchlaufgeschwindigkeit bei feinster Porenweite mühelos und mit geringsten Kosten hergestellt werden. In ein Rohr der gezeichneten Form (in jedem Labor gibt es angebrochene Pipetten von 5 oder 10 ml, die nur aufgeschnitten zu werden brauchen) wird ein Glaswollepfropf fest eingepresst, so dass an der Öffnung noch 3-5 mm frei bleiben; dann wird dieser Teil kräftig erhitzt, so dass die Glaswolle sintert. Manchmal schmilzt dabei der Pfropf an der Glaswand fest, manchmal bleibt er beweglich, so dass er wie ein Kolben im Zylinder gleitet; da sich aber der Rand des erweiterten Rohres immer beim erhitzen etwas einzieht und der Pfropf als solcher stets zusammenhält, bewegt er sich bei den folgenden Operationen höchstens im Rohr auf und ab, ohne jedoch herauszugleiten; beide Formen sind gleich gut verwendbar.

Zum Gebrauch wird das Stäbchen, Öffnung nach unten, mit einem Stückchen Schlauch an ein zweimal gebogenes Rohr angesetzt, das seinerseits in die Saugflasche mündet; man taucht es zunächst in eine feine Asbestaufschlämmung ein, so dass sich der freie Teil mit Asbest füllt; es ist vorteilhaft, wenn sich dabei ein überstehender (immer fest anhängender) „Bart" bildet, der die wirksame Saugfläche noch vergrössert. Dann wird das Stäbchen in die Niederschlags-Lösung

getaucht; Fällungsgefäss etwas schräg stellen, so dass die Öffnung des Stäbchens an der tiefsten Stelle ist. Weithals-Erlenmeyer (Philipps-Becher) sind besonders geeignet. Es wird wie üblich durch Nachspülen der Wände ausgewaschen. Man nimmt das Stäbchen ab und löst den daran haftenden Niederschlag in das Fällungsgefäss zurück; sehr bequem ist es, das Stäbchen dabei mittels einer Klammer in das Fällungsgefäss zu hängen (Fig. 1). Zum Lösen führt man mit Hilfe eines weiten, fein ausgezogenen Glasrohres etwas Lösungsflüssigkeit in den Stiel des Stäbchens ein und bläst dann in das obere Ende; dabei löst sich der angesaugte Asbest und Niederschlag ab, ganz besonders leicht, wenn der Glaswollepfropf vorgleitet; aussen haftende Reste werden leicht abgespült oder gelöst. Nun wird im Fällungsgefäss vollständig gelöst und weiter verarbeitet. Die Arbeitsweise hat uns in folgenden Fällen vorzügliche Dienste geleistet; weitere Anwendungen liegen auf der Hand.

Fig. 1.
Filterstäbchen.
Der Niederschlag ist abgesaugt und ausgewaschen und das Stäbchen zum ablösen im Fällungsbecher aufgehängt. *P* ist der Glaswollpropf und *A* der angesaugte Asbest auf dessen Aussenseite ein Teil des Niederschlages haftet. — Die Klammer *K* ist daneben noch einmal gesondert gezeichnet; die säureempfindliche Metallfeder ist durch ein Stück starken Glasstabs *S* und den Gummiring *R* ersetzt.

Calciumoxalat (niemals durchgelaufen): titrieren mit Permanganat. Es ist gegenüber veralteten Vorschriften energisch zu betonen, dass man zum Lösen besser ausgekochte, verdünnte Salpetersäure oder auch Salzsäure nimmt, statt der meist empfohlenen Schwefelsäure (Schwerlöslichkeit von $CaSO_4$); nur Eisen induziert die Oxydation von verd. HCl durch Permanganat; Oxalsäure und Wasserstoffsuperoxyd lassen sich einwandfrei in salzsäurer Lösung titrieren.

Oxinatfällungen (Mg, Al, Zn), die mit Bromat titriert werden; gibt man zu einem harten Wasser in essigsaurer Lösung Oxalsäure und Oxin und macht dann ammoniakalisch, so fallen Calciumoxalat und Magnesiumoxinat zugleich, und ohne dass eins der Metalle in der „falschen" Form mitgerissen würde. Man kann in diesem Niederschlag das Magnesium mit Bromat messen, ohne dass das Calciumoxalat irgendwie störe.

Ammonium-molybdophosphat, das alkalimetrisch titriert wird.

Vielleicht die wichtigste Verwendung dürfte in der Bestimmung *reduzierender Zucker* liegen: Fällung mit einem mässigen Überschuss an Fehling (die Konzentration der Kupferlösung braucht also nicht analytisch bekannt zu sein), absaugen des Cu_2O.aq., lösen in leicht angesäuerter Ferrisulfatlösung und titrieren des gebildeten Ferrosalzes mit Permanganat.

Hier ist das Verfahren besonders wertvoll. Man kann durch aufgiessen von heissem ausgekochtem Wasser sehr rasch auswaschen, so dass keine Gefahr des oxydiertwerdens von Cu_2O besteht. Bei Reihenanalysen, wie sie hier so oft Bedeutung haben, kennt man den Reduktionswert zwischen den üblichen Grenzen. Man kann

daher, sobald nur mit der Eisenlösung der Niederschlag von Filterstäbchen abgelöst ist, sofort eine sicher unzureichende Menge Permanganat in den Becher pipettieren, Schwefelsäure zugeben und nach völliger Lösung (weisse Asbestfassern in der grünlichen Lösung) aus einer kleinen Bürette mit Permanganat fertig titrieren. Der Umschlag ist vorzüglich, und eine Einwirkung des Luftsauerstoffes so gut wie ausgeschlossen, da das Cu_2O (bzw. Cu durch Disproportionierung) stets mit der Permanganatlösung bedeckt ist und erst zum Schluss etwas Ferrosalz entsteht.

II. BIKARBONATVENTIL

Das Bikarbonatventil ist oftmals angenehmer und zweckmässiger in der Anwendung als das Bunsenventil, selbst nachdem heute nicht mehr die Gefahr besteht, dass ein Kochkolben mit Bunsenventil beim erkalten eingedrückt wird. Sein Nachteil ist die umständlichere Anfertigung, aber diese liegt nur an einer unzweckmässigen Herstellungsform. Das hakenförmig gekrümmte Auslassrohr (Fig. 2, *a*) soll, nach der traditionellen Ansicht, dicht an den Trichter anschliessen, sei es durch Verschmelzen oder indem es mittels eines dünnen Gummischlauches angedichtet wird (der so dünn meist schwer zu finden ist und auf jeden Fall den Auslass unnütz verengt); dies aber ist völlig unnötig: es genügt, wie gezeichnet, ein möglichst eng anliegendes aber noch gleitendes Rohr in den Trichterhals einzuschieben. Statt das Rohr zu krümmen, damit seine Ausgangsöffnung in der Lösung liegt, kann man es auch gerade lassen und ein Glockenrohr überhängen (Fig. 2, *b*). Jetzt muss das Rohr natürlich vor dem Durchgleiten gesichert werden, notfalls indem man die Trichterspitze in der Flamme leicht einbiegt; meist ist übrigens der Trichterhals unten etwas enger, so dass ein oben gleitendes Rohr unten festsitzt. Durch den engen Zwischenraum zwischen den Rohren dringt erst beim Auftreten von Unterdruck Flüssigkeit in den Kolben ein; solange Druckgleichheit herrscht, fehlt der für das Einfliessen nötige Luftauslass.

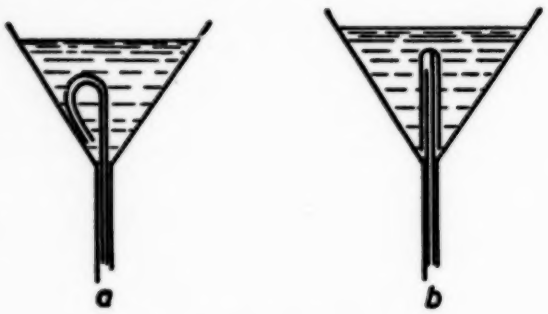


Fig. 2. Bikarbonatventile.
Der Deutlichkeit halber ist der Abstand zwischen dem Trichterhals und dem eingesetzten Rohr viel zu weit gezeichnet; es finden sich immer Stücke die praktisch ohne Spielraum in einander gleiten.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden praktische und wirksame Tauchfilter und Bikarbonatventile beschrieben, die beide leicht hergestellt werden können.

SUMMARY

Indications are given for the construction of simple and efficient immersion filters and bicarbonate valves.

RÉSUMÉ

On décrit des filtres d'immersion et des soupapes au bicarbonate, faciles à fabriquer et très efficaces.

A MICROANALYTICAL VOLUMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF ANTIMONY IN LEAD-BASE AND TIN-BASE ALLOYS

by

CH. CIMERMAN AND M. ARIEL

Laboratory of Analytical Chemistry and Microchemistry, Hebrew Institute of Technology, Haifa (Israel)

INTRODUCTION

The object of the present investigation has been the development of a microvolumetric rapid and exact method for the determination of antimony in alloys based on lead or tin, containing up to 18 % antimony, using GYÖRY's[1] bromometric procedure.

A similar approach has been used by ANDERSON[2], who employed a 0.005 *N* $KBrO_3$ solution and a semimicroburet, adding pure antimony. Although his results are, on the whole, satisfactory, there remains a considerable number of results with a relative error exceeding 0.4 %. It was hoped to attain a greater accuracy by carefully controlling conditions during the solution of the sample, its reduction, acid concentration, and the speed and temperature of the final titration, and titrating with 0.01 *N* $KBrO_3$ solution added from a microburet.

As an aid towards the determination of some of the above, BENEDETTI-PICHLER's[3] method for the preparation of a standard macro solution, and the obtaining of small amounts therefrom by aliquot partition has been followed for non-homogeneous alloys; KURTENACKER AND FUERSTENAU's[4] suggestions for the proportion of SO_2 to Sb(V) have been tested and followed in the fixing of the amount of sulfite used in the reduction; WOOTEN AND LUKE's[5] remarks on the influence of the presence of copper on the results have been considered. It is hoped that α-naphthoflavone indicator, suggested by BELCHER[6] for the macro titration of As_2O_3, and used by MILLNER AND NALL[7] for a similar microdetermination, shall soon be available and tested in the present method. While the above investigation was being concluded, MILLNER AND NALL[7] published their method for the determination of antimony in alloys containing up to 8 % antimony. They use conc. H_2SO_4 to dissolve the alloy and titrate with 0.1 *N* $KBrO_3$ solution added from a special buret of 0.14 ml capacity, with α-naphthoflavone as indicator.

The determinations described below have been carried out on samples containing 0.5-5 mg antimony, weighed on a microbalance.

References p. 445

REFERENCE STANDARDS, REAGENTS AND STANDARD SOLUTION

U.S.A. National Bureau of Standards alloys No. 54c and No. 53c were used as standards in the development of this method. Alloy No. 54c contains 7.28 % antimony and is a Tin-Base Bearing Metal, while No. 53c contains 10.2 % antimony and is a Lead-Base Bearing Metal. A series of other alloys, with an antimony content ranging from 4 %-18 %, have also been tested.

The reagents employed were:

1. Conc. hydrochloric acid.
2. Solution of bromine in hydrochloric acid (5 ml Br_2 in 100 ml HCl).
3. Anhydrous sodium sulfite.
4. 0.1 % aqueous solution of methylorange (filtered).
5. Standard 0.01 *N* potassium bromate solution (prepared by dissolving 0.27835 g $KBrO_3$ in water, and making up to 1 litre). The solution was standardized against pure As_2O_3 as follows: A quantity of pure As_2O_3 was weighed on the microbalance (5 mg approximately), dissolved in one drop saturated solution of NaOH, a few ml of water, 1 ml of conc. H_2SO_4 and 15 mg KBr added, and titrated with 0.01 *N* $KBrO_3$, using 1 drop of methyl orange as indicator. Provision for a blank must be made.

PROCEDURE

Weigh on the microbalance a quantity of alloy containing 0.5-5 mg antimony, transfer to a wide-necked 50 ml Erlenmeyer flask, add 5 ml conc. HCl and heat on medium hot plate until the antimony separates in the form of a black powder on the bottom of the flask. Add bromine solution dropwise (to avoid excess), and continue heating until complete solution has been effected. To the hot solution add solid anhydrous Na_2SO_3 in small portions (15-60 mg), 5 ml conc. HCl, and evaporate to 5 ml volume. Add 15 ml of water, boil and titrate at 95° C, using 0.01 *N* $KBrO_3$ solution and 1 drop of methyl orange indicator. The 0.01 *N* $KBrO_3$ solution is added from a microburet with a graduation interval of 0.01 ml, and delivering approximately 100 drops per ml. The end-point is marked by the disappearance of the pink colour. It is advisable to add the indicator near the end of the titration.

When 0.01 *N* $KBrO_3$ solution is used, the approach of the end-point is marked by a fading of the indicator starting at abouto. 1 ml before the end-point is reached. At this stage the rate of titration should be diminished to about 1 drop per 5 sec., and the contents of the flask agitated thoroughly after each addition of bromate. Provision must be made for a blank.

The time necessary for one determination is about 40 min., but 5 simultaneous determinations can be carried out in 2 hours.

References p. 445

CALCULATION OF RESULTS

$$\frac{(\text{ml } KBrO_3\ 0.01\ N - \text{ml blank}) \cdot 0.6088 \cdot 100}{\text{mg sample}} = \%\ \text{antimony.}$$

Table I contains the composition of the alloys tested, while Table II contains, as illustration, a few of the results obtained from the numerous analyses performed by the above method.

TABLE I

No. of alloy	Sb%	Sn%	Pb%	Cu%	Fe%	Bi%	Ni%	As%	Ag%
54c	7.28	86.29	1.99	4.30	0.033	0.028	0.012	0.049	0.02
53c	10.20	5.16	rest	0.214	0.0017	0.093	0.0023	0.044	—
1	3.8	94.5	0.36	1.25					
2	6.7	89.8	0.2	3.3					
3	11.29	1.8	86.9						
4	12.2	9.4	78.4						
5	18.04	9.4	72.5						

TABLE II

No. of Alloy	Sb present mg	Sb found mg	Error mg	Relative Error %
54c	5.032	5.021	—0.011	—0.2
,,	3.734	3.738	+0.004	+0.1
,,	1.512	1.515	+0.003	+0.2
,,	0.668	0.666	—0.002	—0.3
53c	4.791	4.787	—0.004	—0.1
,,	3.265	3.272	+0.007	+0.2
,,	2.206	2.204	—0.002	—0.1
,,	1.202	1.202	—	—
,,	0.944	0.945	+0.001	+0.1
,,	0.540	0.541	+0.001	+0.2
1	2.378	2.382	+0.004	+0.2
2	2.935	2.940	+0.005	+0.2
3	2.045	2.045	—	—
4	3.478	3.481	+0.003	+0.1
5*	2.532	2.527	—0.005	—0.2

* Alloy No. 5 had to be determined from a macro solution (see paragraph 1 of discussion).

As may be seen from the above table, the method gives accurate results, with a relative error not exceeding $\pm$ 0.3 %.

References p. 445

DISCUSSION

1. Alloys having a high antimony content are often non-homogeneous[3]. In those cases a macro sample must be used to prepare a known volume of solution and the antimony determined in an aliquot by the above method.

2. Allowing the volume to fall below 5 ml during the evaporation may result in losses of antimony. On the other hand, excess of bromine leads to an increase in the amount of sulfite necessary for quantitative reduction. It is desirable to make up the volume by adding conc. hydrochloric acid.

3. According to KURTENACKER AND FUERSTENAU[4], 25 parts of SO_2 to 1 part of Sb(v) are adequate for quantitative reduction.

4. The use of Erlenmeyer flasks etched at 5 ml and 20 ml level has proved very convenient.

5. In the determinations carried out, no catalytic oxidation effect due to the presence of copper has been observed. According to WOOTEN AND LUKE[5] such an effect is apparent in solutions of Sb(III) obtained by the LOW method (solution of the alloy in H_2SO_4), and causes low results; in hot chloride solutions there seems to be no such effect.

6. WOOTEN AND LUKE[5] point out the necessity of oxidising Cu(I) to Cu(II) in order to avoid high results, and recommend passing a stream of air or oxygen through the solution before titrating. In the determinations carried out, with the amount of copper present and under the conditions described, it has not proved necessary.

7. On planning this investigation it was intended to use α-naphthoflavone as indicator, prompted by BELCHER'S[6] use of it for the macro titration of As_2O_3. Due to the difficulties of supply, the indicator has not been available to us. In the meantime, MILLNER AND NALL[7] have used it successfully.

8. The blank must be performed with strict observance of all conditions prevailing during the determination, especially the quantity of indicator added and the concentration of the acid. Under the experimental conditions described, the blank was 0.08 ml $KBrO_3$ 0.01 *N*. It has been found possible to determine it with sufficient accuracy by adding a second drop of indicator to the colourless solution at the end of the titration, and continuing the titration until the pink colour disappears again.

SUMMARY

The authors have elaborated a rapid and exact microvolumetric method for the determination of antimony in alloys based on lead or tin, containing up to 18% antimony.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont élaboré une microméthode volumétrique rapide et exacte pour la détermination d'antimoine dans les alliages à base de plomb et d'étain, et contenant jusqu'à 18% d'antimoine.

References p. 445

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben eine schnelle und exakte Mikrovolumetrische Methode zur Bestimmung des Antimons in Blei und Zinn Legierungen, die bis 18% Antimon enthalten, ausgearbeitet.

REFERENCES

1 G. GYÖRY, *Z. Anal. Chem.*, 32 (1893) 415.
2 G. W. ANDERSON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 224.
3 A. A. BENEDETTI-PICHLER, *Introduction to the microtechnique of inorganic analysis*, (1942) p. 237.
4 A. KURTENACKER AND E. FUERSTENAU, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212 (1933) 289.
5 L. A. WOOTEN AND C. L. LUKE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 771.
6 R. BELCHER, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 578.
7 W. C. MILLNER AND W. R. NALL, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 420.

Received June 21st, 1952

DIE VERWENDUNG DES SILBERJODID-*p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN-ADSORBATS ALS *SÄURE-BASE-INDIKATOR*

von

E. SCHULEK UND E. PUNGOR

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest (Ungarn).

Unlängst berichteten wir über die Säure-Base-Empfindlichkeit der Silberhalogenid-, insbesondere der Silberjodid-*p*-Äthoxychrysoidin-Adsorbate[1]. Es wurde bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass das Umschlagsgebiet besonders der Silberjodid-*p*-Äthoxychrysoidin-Adsorbate von der Art und Konzentration der während der Adsorption anwesenden Eigenionen abhängt. Diesbezüglich verweisen wir auf die unten befindliche tabellarische Zusammenstellung der Silberhalogenid-*p*-Äthoxychrysoidin-Adsorbate (Tabelle 1). Die Dissoziations-

TABELLE I

ADSORPTIVUM: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

Adsorbens	Überschuss an Eigenionen Äquivalent %	Umschlagsintervall des Adsorbatindikators pH	Dissoziationskonstante K	
			a	b
AgJ	50 % Ag^+	3.30-4.50	$7.76 \cdot 10^{-11}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$
	10 % Ag^+	3.90-5.20	$3.55 \cdot 10^{-10}$	$2.82 \cdot 10^{-5}$
	Äquiv. Punkt	5.50-8.50	$1.00 \cdot 10^{-7}$	$1.00 \cdot 10^{-7}$
	10 % J^-	7.40-8.70	$1.12 \cdot 10^{-8}$	$8.92 \cdot 10^{-9}$
	50 % J^-	7.70-8.90	$2.00 \cdot 10^{-8}$	$5.01 \cdot 10^{-9}$

konstanten der Kolumne „a" beziehen sich auf das *p*-Äthoxychrysoidin, als schwache Base. Die in der Kolumne „b" befindlichen Werte wurden nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Akzeptor)}}{p\text{-Äthoxychrysoidin-Adsorbat}} + \underset{\text{(Donor)}}{(H_3O^+)} \rightleftarrows \underset{\text{(Donor)}}{(p\text{-Äthoxychrysoidin-Adsorbat } H^+)} + \underset{\text{(Akzeptor)}}{H_2O},$$

einfachheitshalber unter üblicher Verwendung des Massenwirkungsgesetzes berechnet. Es soll allerdings nicht ausser acht gelassen werden, dass in unserem

Literatur S. 450

Falle ein heterogenes System besteht, womit auch der Mechanismus der Indikation anders interpretiert werden muss.

Es ist aus der Tabelle I wohl ersichtlich, dass das Umschlags-Intervall, insbesondere des Silberjodid-*p*-Äthoxychrysoidin-Adsorbats in Gegenwart von überschüssigen Silberionen in das saure Gebiet, in Gegenwart von überschüssigen Jodidionen dagegen in das alkalische Gebiet verschoben wird. Das Mass dieser durch die Adsorptionskräfte bedingten Verschiebung veranlasste uns zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Adsorbate, als Säure-Base-Indikatoren verwendet werden können.

Da das säure pH-Gebiet dieser neuartigen Indikatoren an die Anwesenheit von Silberionen gebunden ist, ergibt sich, dass die direkte Messung der Hydroxylionen in Gegenwart von derartigen Indikatoren wegen der Gefahr der Silberoxyd-Ausscheidung dringend abzuraten ist. Einer indirekten Alkalimessung (Zurückmessen der überschüssigen Säure) steht dagegen nichts im Wege.

Die Verwendung der Silber-Adsorbat-Indikatoren im alkalischen Gebiet verlangt eine beträchtliche Jodidionenkonzentration. Es ist also prinzipiell möglich, Gemische von Alkalihydroxyden und Alkalikarbonaten, sowie Alkalikarbonaten und Alkalibikarbonaten in Gegenwart von Silber-Adsorbat-Indikatoren zu titrieren. Derartige Untersuchungen sollen für uns vorbehalten bleiben.

Bevor wir unsere Versuche näher beschreiben, möchten wir unsere Auffassung den Indikationsmechanismus betreffend kurz erörtern.

An den aktiven Plätzen der Silberjodidpartikelchen werden gleich bei deren Enstehen, *p*-Äthoxychrysoidin-Moleküle adsorbiert[2]. Sind nun Silber- bzw. Jodidionen vorhanden, so wird die Oberfläche des Silberjodid-Adsorbats von der Konzentration der Silber- bzw. Jodidionen bedingt schwächer oder stärker positiv, bzw. negativ aufgeladen, wodurch sich die adsorbierten Farbstoffmoleküle, als schwache, bzw. starke Protonenakzeptoren verhalten. Sind also Jodidionen vorhanden, so nimmt der adsorbierte *p*-Äthoxychrysoidin-Farbstoff Protonen auf. In Gegenwart von überschüssigen Silberionen werden die Protonen infolge positiver Ladung der Silberjodidoberfläche abgestossen. Da die Protonen beim Jodidüberschuss stärker (d.h. mehr Protonen), als beim Silberüberschuss an die Farbstoffmoleküle gebunden sind, wird das Umschlagsintervall im ersten Fall in das alkalische, im zweiten Fall in das saure Umschlagsgebiet verschoben. Im ersten Fall haben wir also säure-, im zweiten Fall alkaliempfindliche Säure-Base-Indikatoren vor uns.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bestimmung von starken Säuren (H_2SO_4) mittels 0.1 *N bzw.* 0.02 *N Natronlauge*

Die zu diesen Versuchen gebrauchte Indikatorlösung wurde folgendermassen hergestellt. 10 ml etwa 0.01 *N* Silbernitratlösung wurden nach Hinzugabe von 6 Tropfen einer 0.2 %-igen alkoholischen (96 %) *p*-Äthoxychrysoidin-Lösung,

Literatur S. 450

mit 5 ml etwa 0.01 *N* Kaliumjodidlösung versetzt und mit Wasser auf etwa 40 ml verdünnt. In die so bereitete gelbe Indikatorlösung mit dem Umschlagsgebiet von pH = 3·3-4·5 (von rot nach gelb) wird nun die zu titrierende Säure (H_2SO_4), welche allerdings keine störenden (z.B. silberfällenden) Ionen enthalten darf, einpipettiert. Das Silberjodidsol wird auf Zusatz der Säure etwas grobkörniger.

Als Massflüssigkeit bedienten wir uns einer 0.1 *N* bzw. 0.02 *N* Natronlauge.

Die recht zufriedenstellenden Versuchsergebnisse sind in der Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

Einwage ml		Verbraucht ml		Δ in % der Einwage	Anmerkung
0.1 *N* Schwefelsäure	0.02 *N* Schwefelsäure	0.1 *N* Natronlauge	0.02 *N* Natronlauge		
9.36	—	9.36 9.36 9.36 9.36 9.36	— — — — —	± 0	Gesamtvolum der zu titrierenden Lösung etwa 50 ml in allen Versuchen
4.70	—	4.69 4.70 4.70	— — —	± 0	
1.87	—	1.88 1.88 1.88 1.88	— — — —	+ 0.5	
—	8.84	— — — —	8.85 8.85 8.83 8.86	+ 0.1	
—	4.44	— — — —	4.43 4.44 4.44 4.44	± 0	
—	1.77	— — — —	1.78 1.79 1.77 1.77	+ 0.4	

Literatur S. 450

Bestimmung von schwachen Säuren (CH_3COOH) mittels 0.1 N bzw. 0.02 N Natronlauge

Die zu diesen Versuchen gebrauchte Indikatorlösung wurde, wie folgt, bereitet: 10 ml etwa 0.01 *N* Kaliumjodidlösung wurde nach Hinzugabe von 6 Tropfen einer 0.2 %-igen alkoholischen (96 %) *p*-Äthoxychrysoidinlösung mit 5 ml etwa 0.01 *N* Silbernitratlösung versetzt und mit frisch ausgekochten und abgekühlten dest. Wasser auf etwa 40 ml verdünnt. Die Reihenfolge der Reagenzien muss eingehalten werden! In die so bereitete weinrote Indikatorlösung mit dem Umschlagsgebiet von pH = 7·7-8·9 (von rot nach gelb), wird nun die zu titrierende schwache Säure (Essigsäure), welche allerdings keine störenden Ionen enthalten darf, einpipettiert, und mit 0.1 *N* bzw. 0.02 *N* karbonatfreier Natronlauge titriert. Der Farbwechsel im Äquivalenzpunkt ist recht scharf.

TABELLE III

Einwage ml Essigsäure 0.1 *N*	Einwage ml Essigsäure 0.02 *N*	Verbraucht ml Natronlauge 0.1 *N*	Verbraucht ml Natronlauge 0.02 *N*	Δ in % der Einwage	Anmerkung
		3.50	—		
3.50	—	3.50	—	— 0.1	
		3.49	—		
		—	3.39		Gesamtvolum der zu titrierenden Lösung etwa 50 ml in allen Versuchen
		—	3.40		
—	3.39	—	3.39	± 0	
		—	3.39		
		—	3.39		
		—	3.38		

Die in der Tabelle III zusammengefassten Versuchsergebnisse weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Silberjodid-*p*-Äthoxychrysoidin-Adsorbate in jenen Fällen als brauchbare Säure-Base-Indikatoren erwiesen haben, wo die Bestandteile des Indikatorensystems (d.h. Silber- bzw. Jodidionen) während des Titrierens unverändert bestehen können. Demgemäss können die Alkalien, sowie Ammoniak nur indirekt, d.h. durch Zurücktitrieren einer im Überschuss verwendeten Säuremenge bestimmt werden. So konnte eine, 3.79 ml 0.02 *N* Natronlauge entsprechende Menge NaOH, als 3.80, 3.80, 3.80 ml 0.02 *N* Natronlauge zurückerhalten werden.

Das Verfahren besitzt in theoretischer Hinsicht ein besonderes Interesse, da der Mechanismus der Indikation einen tieferen Einblick in die pH-bedingte Farbänderung der Farbstoffe ermöglicht, vorüber erst später zu berichten beabsichtigt wird.

Literatur S. 450

ZUSAMMENFASSUNG

Die Brauchbarkeit der Silberjodid-*p*-Äthoxychrysoidin-Adsorbate, als Säure-Base-Indikatoren, wurde an praktischen Beispiele bewiesen. Der Mechanismus der Indikation wurde erörtert.

SUMMARY

The ability of silver iodide-*p*-ethoxychrysoidine adsorbate as acid-base indicator has been practically proved. The mechanism of indication has been discussed.

RÉSUMÉ

Le composé d'adsorption, AgI-*p*-éthoxychrysoïdine, a été proposé comme indicateur d'alcali-acidimétrie. Les auteurs ont étudié le comportement de cet indicateur.

LITERATUR

[1] E. SCHULEK UND E. PUNGOR, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 213.
[2] E. SCHULEK UND E. PUNGOR, *Anal. Chim. Acta*, im Druck.

Eingegangen den 4. Juli 1952

ON THE DETERMINATION OF LEAD AS NORMAL PHOSPHATE

by

SHU-CHUAN LIANG AND KUO-I LU

Institute of Physical Chemistry, Academia Sinica, Shanghai (China)

In 1917, VORTMANN AND BADER[1] suggested the gravimetric determination of lead as normal phosphate and the separation of lead from antimony by means of tartaric acid. Recently, HUBICKI AND RYS[2] discarded the use of tartaric acid and suggested the drying of the precipitate at 130° instead of ignition prior to weighing. This paper reports the results of a critical examination of the method and the application of homogeneous precipitation to the present case.

EXPERIMENTAL

All chemicals used in this investigation are of analyzed grade.

Procedure: A definite amount of lead nitrate (8-300 mg) was taken and diluted to 150 ml. An amount of diammonium hydrogen phosphate (usually 50 % in excess of the theoretical amount required for precipitation of the lead, if not otherwise indicated) was added dropwise with constant stirring. The precipitates thus obtained are curdy. Then, 2 ml of 1 *N* NH_3 (or other amounts as indicated) were added. The contents were kept hot on a water bath for about two hours (from $^1/_2$ to 8 hours digestion gave practically the same results), filtered through porcelain filtering crucible and washed with neutralized 1 % NH_4NO_3 (with ammonia to purple of bromocresol purple) till phosphate-free after standing overnight. The precipitate was ignited to constant weight.

As a control, the same amount of lead nitrate was taken at the same time and determined as lead sulphate.

a. *Effect of pH*

Equal amounts of lead nitrate (0.5 millimols) were precipitated in the presence of various amounts of nitric acid, ammonia or sodium acetate with diammonium hydrogen phosphate as described. The pH values of the supernatant liquids were measured by means of a glass electrode. The sodium sulphide test for lead ion was applied to the filtrates.

References p. 457

It is found that in media of pH 1.88 or lower there is no precipitation. When the pH value reaches 2.2, a part of the lead separates as white crystals, which are apparently not the tertiary phosphate. The precipitates obtained within the pH range 2.2-3.2 are so fine that they partially run through the filter crucible, a phenomenon not observed with those obtained at higher pH values. With increasing pH values, the amount of lead that remains in solution progressively decreased until pH 6.5, whereat and beyond no more lead ions can be detected in the filtrate. The precipitation may be carried out even at pH 10, but apparently no advantage is gained by working in alkaline media. A part of the numerical data is given in Table I. Recently, BEAMISH *et al.*[3] reported that small amounts of lead could be precipitated as lead phosphate at pH 6, and thus separated from iridium nitrito-complex. As they used bromocresol purple for adjusting solutions to the desired pH, their value must be regarded as approximate.

TABLE I

EFFECT OF PH ON THE PRECIPITATION OF LEAD PHOSPHATE

Pb taken for each determination is equivalent to 133.9 mg $Pb_3(PO_4)_2$.

pH	ppt found in mg	deviation in ‰	reagents added to adjust pH, in m*M*
5.25	130.4	—26.0	30 (NaAc), 10 (HAc)
6.44	133.1	— 6.0	20 (NaAc)
6.51	134.0	+ 0.75	30 (NaAc)
6.96	134.2	+ 2.2	40 (NaAc)
8.14	133.7	— 1.5	2 (NH_3)
9.57	133.6	— 2.2	10 (NH_3)
10.01	134.0	+ 0.75	20 (NH_3)

b. *Effect of various amounts of precipitant added*

VORTMANN AND BADER[1] employed very large excess of ammonium phosphate as precipitant (8-10 g or about 6000—8000 times the theoretical amount needed), whilst HUBICKI AND RYS[2] used much less (0.11 g; no sample weight is quoted in *C.A.*). Hence, it seems advisable to clear up this point.

Other conditions being fixed, the same amounts of lead were precipitated with varying amounts of 0.1 *M* diammonium hydrogen phosphate as described. The results are given in Table II.

The concentrations of the precipitant after reaction corresponding to 0.00085-0.0033 molar are suitable. These values happen to agree with those found in this laboratory for precipitating molybdate with barium chloride, namely, 0.0009-0.003 molar[4]. The reason why VORTMANN AND BADER to use such large excess of precipitant will be given later (see section f).

References p. 457

TABLE II

EFFECT OF VARIOUS AMOUNT OF PRECIPITANT

ppt found[1] in mg	excess ppt'ant added in %	in $M \cdot 10^{-3}$
133.1	10	0.27
133.5	35	0.85
133.4	50	1.2
133.5	75	1.7
133.8	100	2.3
133.8	150	3.3

[1] average values of duplicates

c. *Ignition temperature*

The empty porcelain filter crucibles (Selas) used were first water washed and heated at different temperatures. They were heated at each given temperature for a half-hour, followed by 15-minute heating periods till constant weight. A calibrated thermocouple was used for measuring temperature (except 105°). The results are summarized in Table III.

TABLE III

WEIGHTS OF EMPTY PORCELAIN FILTER CRUCIBLE USED AFTER HEATING AT VARIOUS TEMPERATURES

temp. °C	weights of crucible, in g no. 1	no. 2	no. 3	no. 4
105	13.2490	11.4592	14.2688	15.8672
295	84	86	79	63
570	80	85	77	62
900	80	85	78	64

It is clear that the crucibles used may still retain 0.6-0.9 mg of water at 105°, which is driven off at higher temperatures. From 300° on they showed remarkable constancy in weights.

Four samples of lead phosphates were prepared using excess of either diammonium hydrogen phosphate (no. 1 and 2 in Fig. 1, and also in Table IV) or the disodium salt (no. 3 and 4 in Fig. 1 and in Table IV). The precipitates were filtered through the above-mentioned crucibles, washed and heated to constant weight at each temperature as shown in Fig. 1 before raising to the next higher one.

References p. 457

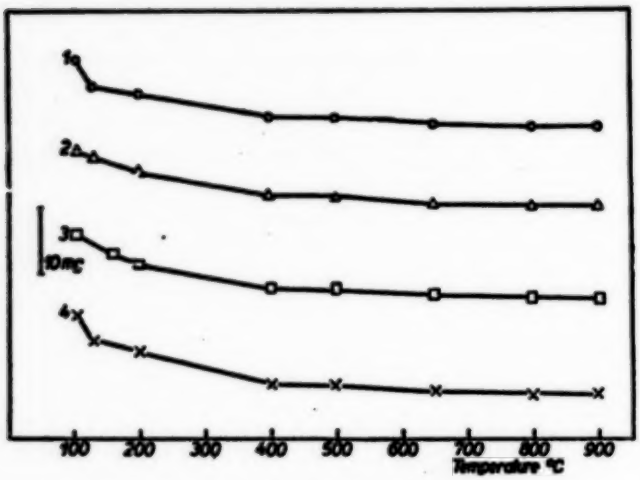


Fig. 1. Pyrolysis of lead phosphate

TABLE IV

LOSS IN WEIGHTS OF LEAD PHOSPHATE PRECIPITATES AT DIFFERENT TEMPERATURE INTERVALS

Each sample weighs *ca.* 0.25 g

temp. °C	wt. loss, in mg no. 1	no. 2	no. 3	no. 4
105-200	—5.3	—3.4	—4.9	—5.6
200-400	—3.7	—3.5	—3.5	—4.8
400-650	—1.2	—1.2	—1.0	—1.1
650-900	—0.2	—0.1	—0.3	—0.3

It is evident that lead phosphate precipitates attain constant weight only when they have been heated to 650° and remain so at least up to 900° (higher temperature however not tested). The curves in Fig. 1 are practically of the same shape, showing that either ammonium or sodium phosphate may be used as precipitant.

The practice of drying lead phosphate at 130° as suggested by HUBICKI AND RYS[3] should be discarded, after drying to constant weight at that temperature the precipitates still contain noticeable amounts of water (Table IV).

d. *Precipitation from homogeneous solution*

The precipitates usually obtained are amorphous and rather difficult to handle in subsequent operations. Therefore, it was decided to try to precipitate lead phosphate from homogeneous solution with urea, in order to improve the character

References p. 457

of the precipitates. This technique had been applied successfully to gelatinous precipitates, such as aluminium hydroxide[5], etc.

The lead nitrate solution was first acidified with nitric acid to about pH 1, so that no precipitation occurred on adding ammonium phosphate. 1-2 g of urea were then added. The contents were kept at gentle boiling until the proper pH was attained. By changing the pH of the solution slowly through hydrolysis of urea the precipitates thus obtained are of dense, crystalline and easily filterable form. The arithmetical mean of six determinations gave 130.8 ± 0.11 mg (± 0.8 ‰); 131.6 mg of $Pb_3(PO_4)_2$ expected (calculated from results of determining the same amount of lead as sulphate).

e. *Various amounts of lead in samples*

It is desirable to ascertain whether the method is applicable to samples of low lead content. Preliminary experiments showed that the deviations of results with low lead samples are rather large. Therefore, precipitation from homogeneous solution with urea (1 g) was tried, and found to be satisfactory (Table V). The addition of alcohol after digestion seems to be favourable, as it reduces the solubility of lead phosphate.

TABLE V

HOMOGENEOUS PRECIPITATION WITH VARYING AMOUNTS OF LEAD

ppt calcd in mg	ppt found in mg	deviation in mg
65.9	65.2	—0.7
65.9	65.5 (a)	—0.4
33.0	32.8 (a)	—0.2
13.2	13.2	0.0
13.2	12.9 (a)	—0.3
6.6	6.2	—0.4
6.6	6.6 (a)	0.0

(a) with addition of 1/4 of total volume of alcohol

f. *The addition of tartaric acid and some alkali salts*

VORTMANN[1] added tartaric acid as a complexon for antimony salt, thus separating lead from antimony, while HUBICKI[2] discarded its use in lead determinations.

The effect of tartrate ion upon the determination of lead as phosphate was examined. With 50 % excess of precipitant, the results are low (with and without urea: 13-25 ‰ low with the addition of 2 to 5 g of tartaric acid). Then we repeated VORTMANN's procedure and obtained better results (7 ‰ low).

As large amounts of tartrate are present, some lead tends to be retained in the

References p. 457

solution as a complex. In order to precipitate lead more completely, a large excess of phosphate is required. This explains why VORTMANN employed an unusually large excess of precipitant. However, the use of such high concentrations of precipitant can hardly be advocated, as it would lead to unexpected troubles.

The presence of alkali and ammonium salts causes generally somewhat low results (Table VI). The chlorides have not been tested, for pyromorphite is the stable salt in the presence of even very low chloride concentration[8].

TABLE VI

EFFECT OF SOME ELECTROLYTES

	deviation caused by		
	1 g	2 g	4 g
NH_4Ac	—10 ‰	— 6 ‰	— 4 ‰
NH_4NO_3	— 7	— 8	— 8
KAc	—10	—11	0
KNO_3	— 6	— 7	— 9
NaAc	— 6	+ 4	+12

SUMMARY

The optimum conditions for determining lead as tertiary phosphate have been studied. The pH range suitable for precipitation is between pH 6.5-10. The concentration of excess precipitant should be 0.00085-0.0033 molar. The lead phosphate precipitate should be ignited at 650-900 °C. With this method dense, crystalline and easily filterable precipitates are obtained; and small quantities of lead, as low as 5 mg, may be determined satisfactorily. Tartaric acid should be added only when antimony is present.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les conditions de précipitation du plomb comme phosphate. Le pH qui convient est compris entre 6.5 et 10. La concentration du réactif doit être 0.00085 à 0.0033 molaire. Le phosphate de plomb précipité est calciné à 650-900 °C. Le précipité obtenu est dense, cristallisé et se filtre facilement. On peut ainsi doser de petites quantités de plomb (jusqu' à 5 mg).

En présence d'antimoine seulement, on ajoute de l'acide tartrique.

ZUSAMMENFASSUNG

Die optimalen Bedingungen für die Bestimmung des Bleies als tertiäres Phosphat werden untersucht. Der pH Bereich für die Niederschlagsbildung liegt zwischen 6.5-10. Die Konzentration des überschüssigen Fällungsmittel soll $8.5 \cdot 10^{-4}$—$3.3 \cdot 10^{-3}$ *M* betragen. Der Bleiphosphatniederschlag muss bei 650-900° geglüht werden; da er selbst nach Trocknung bei 130° zu konstanten Gewicht noch Wasser enthält. Es ist empfehlungswert die Niederschläge aus homogenen Lösung auszuscheiden; damit man dichte, krystalline und leicht filtrierbare Niederschläge erhält. Mit dieser Methode kann Blei, selbst in Mengen von 5 mg, mit zufriedenstellender Genauigkeit erfasst werden. In Gegenwart von Antimon muss Weinsäure zugesetzt werden.

References p. 457

REFERENCES

1 G. VORTMANN AND A. BADER, *Z. anal. Chem.*, 56 (1917) 577.
2 W. HUBICKI AND R. RYS, *Ann. Univ. M. Curie-Sklodowska Lublin, Polonia*, Series AA 2 (1947) no. 2, 55; through *C. A.*, 43 (1949) 2544.
3 R. R. BAREFOOT, W. J. MCDONNELL AND F. E. BEAMISH, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 514.
4 S. C. LIANG AND H. H. P. HSU, *J. Chin. Chem. Soc.*, 17 (1950) 89.
5 H. H. WILLARD AND N. K. TANG, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 357.
6 M. JOWETT AND H. J. PRICE, *Trans. Faraday Soc.*, 28 (1932) 668.

Received May 13th, 1952

PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC IONS PART IV[1]

by

M. LEDERER

Institut du Radium, 4, Av. de la Convention, Arcueil, Seine (France)

It was recently shown by BOCK AND BOCK[2] that saturation of the aqueous phase with salts has an effect on the partition coefficient between water and ether. For example the extraction of Th^{+4} with ether is affected in the following way:

TABLE I

Saturation of water with	%Th in ether
—	<0.02
$LiNO_3$	56.5
$NaNO_3$	0.67
NH_4NO_3	0.36
$Mg(NO_3)_2$	43.8
$Ca(NO_3)_2$	56.8
$Sr(NO_3)_2$	0.18
$Al(NO_3)_3$	54.2

Impregnation of filter paper with buffers was employed by MCFARREN[3] for the separation of amino acids, and with KCl by MUNIER, MACHEBOEUF AND CHERRIER[4] for the separation of alkaloids. The latter observed a considerable improvement in the regularity of the spots as well as the disappearance of the second liquid front.

In this paper the effect of impregnations of filter papers with various salts on the R_F values of inorganic cations will be described. From the rate of drying and the general trend of R_F values it appears that a large amount of the stationary phase is held on salt impregnated paper. A great change of the R_F value was observed with a number of cations, the variation of the R_F values with the cation of the salt on the paper being in agreement with the values obtained by BOCK AND BOCK[2] for liquid-liquid extraction of Th^{+4}. It has however not been possible to keep the R_F values as constant with salt impregnated paper as with ordinary paper and the R_F values vary somewhat from sheet to sheet and much more

References p. 461

from one brand of paper to another. This seems to be due to the various amounts of the salt held on various papers.

EXPERIMENTAL

Sheet of No. 1 Whatman or No. 302 D'Arches paper were dipped in normal solutions of the appropriate salt and allowed to air-dry at room temperature. The usual chromatographic ascending technique was employed as described in the previous section of this paper. For a good comparison of R_F values an impregnated and an ordinary sheet were always developed simultaneously and for the same time.

Butanol-HNO_3

The solvent butanol saturated with 1.5 *N* HNO_3 was tried with papers impregnated with KNO_3, NH_4NO_3 and $NaNO_3$ and the movement of UO_2^{+2}, Fe^{+3}, Cu^{+2} and Co^{+2} examined (Table II).

TABLE II

R_F VALUES WITH BUTANOL 1.5 *N* HNO_3 ON WHATMAN NO. 1 PAPER

	Paper impregnated with			
	—	KNO_3	NH_4NO_3	$NaNO_3$
UO_2^{+2}	0.30	0.50	0.74	0.88-0.95
Fe^{+3}	0.05	0.06	0.12	0.12
Cu^{+2}	0.05	0.08	0.07	0.10
Co^{+2}	0.07	0.07	0.07	0.10

Thus the R_F of UO_2^{+2} varies with the cation of the salt, while there is little change for Fe^{+3}, Cu^{+2} and Co^{+2}.

Butanol-HCl

The R_F values for a number of metals were measured for butanol/1*N* HCl on paper impregnated with NaCl. The R_F values are compared in Table III with those obtained at the same time with untreated paper.

Large differences in R_F values are underlined. It seems that a change in R_F values takes place with those ions which form a number of complexes with chloride ions, and the increase in Cl^- concentration thus changes the ionic species and hence the partition coefficient. This does not however explain the variation with the cation of the salt as shown in Table II.

References p. 461

TABLE III

R_F VALUES WITH BUTANOL/1 N HCl ON NO. 302 D'ARCHES PAPER

	Not impregnated	Impregnated with N NaCl
Ag^{+}	0.0	0.0
Pb^{+2}	0.0 Tail	0.04
Hg^{+2}	0.79	0.36
Cu^{+2}	0.09	0.13
Cd^{+2}	0.61	0.23
Bi^{+3}	0.59	0.09
Sb^{+3}	0.70 Tail	0.70
Fe^{+3}	0.19	0.74
Co^{+2}	0.08	0.09
Ni^{+2}	0.08	0.08
Mn^{+2}	0.11	0.07
MoO_4^{-2}	0.32	0.62
Ti^{+4}	0.08	0.04
V^{+5}	0.22 Tail	0.39 Tail
UO_2^{+2}	0.15	0.39
Ba^{+2}	0.01	0.01
Rh^{+3}	0.15	0.06
Pd^{+2}	0.65	0.07
Pt^{+4}	0.70	0.22
Ru^{+3}	0.14	0.04
Au^{+3}	0.82	1.0

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to Madame JOLIOT-CURIE for kindly providing the facilities for this work and to M. M. HAISSINSKY and M. G. BOUISSIÈRES for suggestions and advice.

SUMMARY

Filter paper impregnated with salts has been used for paper chromatography of inorganic cations. The R_F values of a number of cations on such paper differ considerably from those on untreated paper and in some cases better separations are possible.

The R_F value of cations varies with the cation of the salt used for impregnation in the same manner as has been observed for "salting out" in solvent-solvent extraction.

RÉSUMÉ

La chromatographie sur papier, imprégné avec des sels, permet quelquefois de meilleures séparations des cations inorganiques. Les valeurs de R_F d'un certain nombre de cations, sur papier imprégné, sont très différentes de celles obtenues avec papier non traité.

Le R_F des cations varie suivant le cation du sel utilisé pour imprégner (analogie avec extraction dans solvant).

References p. 461

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwendung von mit Salzen impregniertem Filtrier-Papier bei der Papierchromatographie von anorganischen Kationen bietet manchmal Vorteile. Die R_F-Werte gewisser Kationen sind auf solchem Papier anders als auf nicht vorbehandeltem Papier, wodurch in einigen Fällen bessere Trennungen ermöglicht werden. Die R_F-Werte der Kationen ändern sich mit dem Kation des impregnierenden Salzes, ähnlich wie dies bei der Extraktion aus einer Flüssigkeit beobachtet worden ist.

REFERENCES

1 PARTS I, II AND III: *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 629; 5 (1951) 185; 5 (1951) 191.
2 R. BOCK AND E. BOCK, *Naturwissenschaften*, 36 (1949) 344.
3 E. F. MCFARREN, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 168.
4 R. MUNIER, M. MACHEBOEUF AND N. CHERRIER, *Bull. soc. chim. biol.*, 34 (1952) 204.

Received July 5th, 1952

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE L'ANTIMOINE DANS LES ZINCS, ALUMINIUMS ET ÉTAINS ET DANS LEURS ALLIAGES

par

M. JEAN

Paris (France)

OBJET DE L'ÉTUDE

Une méthode colorimétrique de dosage de l'antimoine en petites quantités dans les bronzes a fait l'objet d'une étude antérieure[1]. C'est cette même méthode que l'on s'est proposé de considérer de nouveau, en vue de son application au dosage de petites quantités d'antimoine dans les zincs, les aluminiums et les étains industriels, et dans leurs alliages.

La spécificité de la réaction colorée et sa grande sensibilité ont incité à cette généralisation de la méthode.

PARTIE THÉORIQUE

Dans le cas où les éléments de base (Al, Zn) gênent le dosage colorimétrique au violet de méthyle, il est possible de séparer l'antimoine par dépôt sur cuivre selon le procédé de CLARKE ET EVANS[2], indiqué en particulier dans l'ouvrage de SANDELL[3]. L'on se trouve ainsi ramené au dosage de l'antimoine en présence du cuivre, cas déjà traité des alliages cuivreux et notamment des bronzes[1].

Si des doses massives de certains métaux gênent ou même empêchent le développement de la réaction colorée, en revanche de petites quantités (traces) de métaux autres que l'antimoine sont habituellement sans effet sur elle, et seuls l'argent, ainsi que le mercure qu'il serait d'ailleurs aisé d'éliminer au moyen de cuivre pulvérulent, la perturbent. Le mode opératoire qualitatif est le suivant:

A une goutte de solution antimonieuse, ajouter 5 gouttes d'acide chlorhydrique, 1 goutte de solution de nitrite de sodium à 70 g/l; après une minute de contact, ajouter deux gouttes de solution saturée d'urée, de l'eau pour faire 10 ml environ, une goutte de solution de violet de méthyle à 2 g/l; extraire au benzène: la coloration bleue du benzène est le test de l'antimoine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La technique antérieurement mise au point dans le cas des bronzes[1] nécessite

Bibliographie p. 469

que, d'un essai à l'autre, la quantité de cuivre en présence de l'antimoine à mesurer soit grossièrement la même. Lorsque la quantité de cuivre augmente, la coloration obtenue pour une même dose d'antimoine décroît.

Ainsi, pour 3 mg d'antimoine, selon le technique ordinaire ((1) et p. 465) on observe les lectures suivantes en fonction de la quantité de cuivre (Tableau I).

TABLEAU I

Cu g	lectures appareil
0.25	31
0.50	57
0.75	66
1	100
1.5	95
2	90

C'est pourquoi, dans les essais et dans les modes opératoires, on a toujours opéré en présence de 1 g de cuivre.

L'étain, en quantité importante comparativement à celle de l'antimoine, ne gêne pas la réaction; la quantité de cet élément a été limité à 1 g dans les essais; pour des quantités plus élevées, il est préférable de déposer l'antimoine sur cuivre (*cf.* ci-dessous, p. 468). Le milieu doit alors être chlorhydrique et non sulfurique, ce dernier acide entraînant l'attaque et la dissolution de la feuille de cuivre.

Si, dans le cas du dosage de l'antimoine dans les *zincs* et dans les *aluminiums*, on veut, à partir d'une attaque de 1 g par exemple du métal, opérer la réaction du dosage colorimétrique sur le liquide d'attaque chlorhydrique, on constate que la coloration bleue de l'antimoine n'apparaît pas.

Le dépôt intermédiaire sur lame de cuivre est donc nécessaire.

Les modes opératoires indiqués ci-dessous résultent de la mise au point de la méthode, dans le cas des zincs, des aluminiums et des étains, et de leurs alliages.

Dans le mode opératoire relatif aux zincs, l'antimoine est préalablement séparé à l'état d'hydroxyde.

Un autre mode opératoire essayé consiste à séparer l'oxyde d'antimoine en présence d'étain, par attaque nitrique, puis à reprendre, après calcination des oxydes stannique et antimonique, par fusion sodique. Le milieu étant acidifié par l'acide chlorhydrique, déposer l'antimoine et opérer la réaction. Ce mode opératoire, bien qu'ayant conduit à des résultats acceptables, est plus délicat que le précédent.

L'absorption du complexe bleu en solution benzénique est indiquée par la Fig. 1, la longueur d'onde choisie est de 615 mμ.

La Fig. 2 résulte des séries d'essais faites selon le mode opératoire initial[1],

Bibliographie p. 469

à partir de 1 g de cuivre et de doses variables d'antimoine. C'est à cette courbe de référence qu'ont été comparés les résultats obtenus au cours de cette étude, relativement aux zincs, aluminiums et étains.

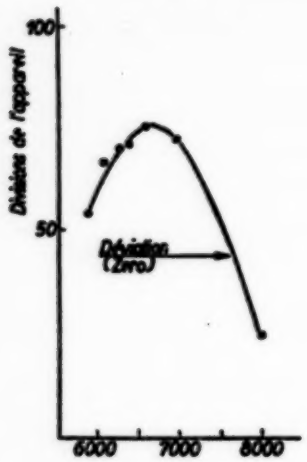


Fig. 1.

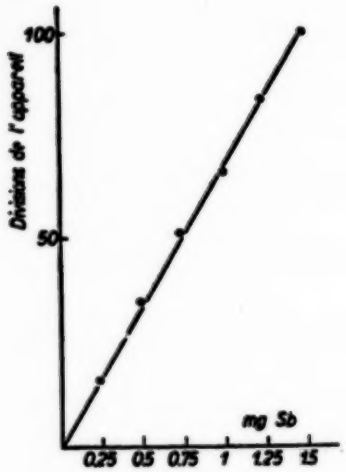


Fig. 2.

Cette même courbe est donc celle qui résulte des gammes témoins prévues dans les modes opératoires.

En fait, les gammes obtenues dans les quatre cas (Cu, Zn, Al et Sn) sont identiques.

Dosage de l'antimoine dans les zincs

Réactifs

1 — Acide nitrique (1.33)
2 — Acide sulfurique (1.83)
3 — Acide chlorhydrique (1.18)
4 — Acide oxalique crist.
5 — Acide chlorique (1.12)
6 — Ammoniaque (0.925), et dilution au 1/5
7 — Soude 200 g/l
8 — Nitrite de sodium, solution 100 g/l
9 — Chlorure ferrique, solution à 10 g/l
10 — Hypophosphite de sodium crist.
11 — Urée (solution saturée)
12 — Violet de méthyle, solution à 2 g/l
13 — Benzène cristallisable
14 — Feuille de cuivre, épaisseur 0.05 mm

Bibliographie p. 469

15 — Liqueur type d'antimoine. Attaquer 0.050 g d'antimoine par l'acide chlorhydrique (1.18) et 1 ml environ d'acide chlorique (5). Compléter à 1 litre avec de l'acide chlorhydrique (1.18)
1 ml = 0.000.05 g Sb.

Mode opératoire

Prise d'essai 10 g.

1. Attaque (à froid, ou douce température) (béchers 500) par 50 ml d'acide nitrique (1.33) (1) et 50 ml d'eau froide. Ajouter 5 ml de solution de chlorure ferrique (10 g/l) (9) et 100 ml d'ammoniaque (6). La plus grande partie des hydrates de zinc et de cuivre se redissolvent.

Porter à l'ébullition, laisser reposer (12 heures).

2. Filtrer (filtre diamètre 125 à 200). Laver à l'eau ammoniacale au cinquième (6). (Liquide à rejeter).

3. En perçant le filtre, dissoudre le précipité dans 20 ml d'acide nitrique (1.33) (1) chaud. Porter à l'ébullition si nécessaire pour dissoudre le précipité, au moins en majeure partie.

4. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique (1.83) (2); évaporer à fumées blanches (voir § gamme témoin).

5. Refroidir, reprendre par 50 ml d'eau, puis porter à l'ébullition pour dissoudre les sulfates. Refroidir légèrement.

Ajouter 100 ml d'acide chlorhydrique (1.18) (3) et 50 ml d'eau (le milieu est ainsi formé d'une solution d'acide chlorhydrique au demi). Porter à l'ébullition.

6. Ajouter: 10 g d'hypophosphite de sodium (10)
10 g d'acide oxalique (4) dans le cas où l'alliage contient de l'étain.

7. Chauffer à l'ébullition jusqu'à réduction (le liquide initialement jaune devient incolore).

Ajouter 1 g d'une feuille de cuivre (14) d'épaisseur 0.05 mm (soit 100 × 25 mm) que l'on enroule en spirale.

Maintenir à très douce ébullition pendant une heure.

8. L'extraire, avec une pince en nickel,l a déposer délicatement dans un bécher (100 ml) garni de 50 ml environ d'eau (la feuille doit être immergée); jeter l'eau.

9. Dans le même bécher, attaquer la feuille de cuivre par 40 ml d'acide chlorhydrique (1.18) (3) et environ 1 ml à 2 ml d'acide chlorique (6), tout en chauffant très modérément (60°).

Le liquide final doit être brun foncé, et non vert (une attaque trop rapide, avec un chauffage trop fort, donne un liquide vert, et l'essai est alors à refaire).

Compléter à 50 ml en fiole jaugée au moyen d'acide chlorhydrique (1.18) (3).

10. Prélever 25 ml du liquide, les recevoir dans une fiole jaugée de 250 ml.

Bibliographie p. 469

Ajouter successivement:

20 ml d'eau

10 ml de solution de nitrite de sodium 100 g/l (8).

Agiter. Laisser reposer 5 min. Le liquide doit être foncé, et non vert clair. Compléter à 250 ml avec de l'eau.

11. Prélever 25 ml de ce liquide (Rem. I). Les recevoir dans une ampoule à décantation de 100 ml. Ajouter successivement:

1 ml de solution de nitrite de sodium (100 g/l) (8). Laisser au repos 2 à 3 min. (Rem. I).

2 ml de solution saturée d'urée (11) (Rem. I). Agiter vivement.

22 ml d'eau. Agiter (Rem. I).

5 gouttes de violet de méthyle (12). Agiter.

60 ml de benzène (Rem. II). Agiter. Décanter après repos en recevant le benzène dans une fiole jaugée de 100 ml. Laver au benzène le liquide aqueux, et recevoir le solvant dans la fiole jaugée de 100 ml. Compléter à 100 ml au moyen de benzène.

Les essais, colorés en bleu, doivent être mis dans un endroit obscur, la coloration bleue virant au violet par une exposition un peu prolongée à la lumière.

Gamme témoin

Des prises d'essai de 10 g de zinc pur (exempt d'antimoine) sont attaquées selon le mode opératoire ci-dessus (§ 1 à 4 inclus).

En fin du § 4, ajouter 0-5-10-15-20-25-30 ml de liqueur type d'antimoine (15) correspondant à:

0-0.00025-0.00050 etc..... 0.0015 g Sb

soit: 0-0.0025-0.005 etc..... 0.015 % Sb (pour la prise d'essai de 10 g et selon le mode opératoire décrit).

Continuer selon le mode opératoire (§ 5 et suivants), en diminuant toutefois le volume d'acide chlorhydrique mis en oeuvre à l'opération 5 de la quantité introduite par la liqueur type d'antimoine (soit 100 ml — 95 ml — 90 ml etc..... 70 ml).

Mesures spectrophotométriques

Cuves de 3 cm, cuve témoin garnie de benzène. Méthode du témoin unique (le zéro étant réglé sur la cuve d'essai garnie de benzène). Spectrophotomètre M. JEAN ET R. CONSTANT.

$\lambda = 6.15$ mμ.

La gamme témoin donnant la droite de dosage (taux d'antimoine en fonction de la densité optique lue sur l'appareil), la quantité d'antimoine mesurée en essai est indiquée directement par l'abaque.

Si P g est la prise d'essai,

p g la quantité d'antimoine mesurée:

$$p \times \frac{100}{P} = \text{Sb } \%$$

Bibliographie p. 469

Rem. I. En vue de doubler la sensibilité du dosage, l'on peut, au § 11, prélever 50 ml du liquide (et non 25). Mais dans ce cas les volumes de solutions de nitrite, et d'urée, et le volume d'eau, doivent être doublés, de manière à maintenir l'acidité convenable pour la réaction.

Rem. II. L'extraction par le benzène peut être faite au moyen de 50 ml au total de ce solvant, afin de doubler encore la sensibilité du dosage.

Nota. Dans le cas où l'on opérerait selon les Rem. I et II, en tenir compte de la manière appropriée dans le calcul (diviser le résultat par 2 ou 4 selon les cas).

Dosage de l'antimoine dans les alliages d'aluminium

Mode opératoire

Prise d'essai: 5 g.

1. Attaque (bécher 500) par 80 ml de solution de soude (200 g/l). L'attaque terminée, refroidir.

Ajouter 100 ml d'acide chlorhydrique (1.18) (3), 1 ml d'acide chlorique (5), diluer à 200 ml, faire bouillir pour chasser le chlore (diluer davantage s'il cristallise du chlorure de sodium).

2. Ajouter 10 g d'hypophosphite de sodium (10). Porter à l'ébullition.

Continuer selon opération 7 du mode opératoire relatif aux zincs.

Gamme témoin

A des prises d'essai de 5 g d'aluminium pur, ajouter après attaque (fin de l'op. 1) de la liqueur type d'antimoine (15).

0-5-10-15-20-25-30 ml

correspondant à:

0-0.00025-0.00050 etc. . . . . 0.0015 g Sb

soit 0-0.0050-0.010 etc. . . . . 0.030 % Sb

(pour la prise d'essai de 5 g, et selon le mode opératoire décrit).

Continuer selon op. 2 et suivantes du mode opératoire ci-dessus, en diminuant toutefois le volume d'acide chlorhydrique mis en oeuvre à l'opération 5 (du mode opératoire Zincs), de la quantité introduite par la liqueur type d'antimoine (soit 100 ml — 95 — 90 — etc. . . . 70 ml).

Dosage de l'antimoine dans les étains

Mode opératoire

Prise d'essai: 1 g.

1. Attaque (bécher 100) par 1 ml d'acide chlorique (5) et par 40 ml d'acide chlorhydrique (1.18) (3) et ajouter encore environ 4 ml d'acide chlorique (5), en ajoutant ce dernier par petites quantités au cours de l'attaque: le liquide

Bibliographie p. 469

d'attaque doit toujours être coloré en jaune par le chlore. L'attaque doit être faite à froid, ou à très douce température.

2. Après attaque complète de l'étain, ajouter 1 g de cuivre (de préférence feuille de 0.05 mm d'épaisseur) et environ 1 à 2 ml d'acide chlorique (5) tout en chauffant très modérément (< 60°).

Le liquide final doit être brun foncé et non vert (Une attaque trop rapide, avec un chauffage trop fort, donne un liquide vert, et l'essai est alors à refaire).

Compléter à 50 ml en fiole jaugée au moyen d'acide chlorhydrique (1.18) (3).

Continuer selon opération 10 du mode opératoire des zincs.

Gamme témoin

Des prises d'essai de 1 g d'étain pur sont additionnées de la liqueur type d'antimoine (15):

0-5-10-15-20-25-30 ml c'est-à-dire:

0-0.000 25-0.000 50 etc. . . . . 0.0015 g Sb correspondant

à: 0-0.025-0.050 etc. . . . . 0.15 % Sb pour la prise d'essai de 1 g selon le mode décrit.

Au moment de l'attaque, ajouter seulement:

40-35-30-25-20-15-10 ml d'acide chlorhydrique (1.18) (3), avec environ 5 ml d'acide chlorique au total, selon le mode opératoire op. 1.

Mener les témoins de cette gamme selon le mode opératoire général.

Remarque. Il est possible de déposer l'antimoine sur feuille de cuivre; selon la technique suivante.

Après attaque chlorhydrique-chlorique (§ 1), ajouter:

50 ml d'acide chlorhydrique (1.18) (3), 100 ml d'eau

10 g d'hypophosphite de sodium (10)

10 g d'acide oxalique (4)

et opérer selon op. 7 et suivantes du mode opératoire zincs. Toutefois l'attaque de la feuille de cuivre est notable, et l'ébullition en présence de celle-ci, pour le dépôt de l'antimoine, doit être très douce et limitée seulement à 30 min au maximum.

RÉSUMÉ

La méthode colorimétrique au violet de méthyle s'applique au dosage de l'antimoine dans les zincs, les aluminiums et les étains, ainsi que dans leurs alliages.

S'adressant au dosage de petites quantités d'antimoine, la méthode couvre les domaines de teneurs suivants:

Alliages de zinc	: Sb < 0.015 %
Alliages d'aluminium	: Sb < 0.030 %
Etains	: Sb < 0.15 %

Il reste que les prises d'essai du métal sur lesquelles porte le dosage peuvent être diminuées, afin d'augmenter le maximum de ces teneurs, et qu'inversement

Bibliographie p. 469

ceux-ci peuvent être abaissés, avec l'augmentation corrélative de la sensibilité du dosage, en majorant convenablement l'importance des parties aliquotes prélevées dans la marche de l'analyse, ainsi qu'il est mentionné aux modes opératoires.

SUMMARY

The colorimetric method using methyl violet is applied to the determination of antimony in zinc, aluminium, tin, and in their alloys.

Applying the method to the determination of small quantities of antimony, the following domains of strengths are covered:

Zinc alloys	: Sb $\leqslant$ 0.015 %
Aluminium alloys	: Sb $\leqslant$ 0.030 %
Tin	: Sb $\leqslant$ 0.15 %

The amounts of metal used in the determination can be decreased in order to raise the maximum of these strengths, and conversely the latter can be lowered, with the correlative increase in the sensitivity of the determination, increasing conveniently the importance of the aliquot parts withdrawn in the course of the analysis.

ZUSAMMENFASSUNG

Die kolorimetrische Methylviolett-Methode kann zur Bestimmung von Antimon in Zink, Aluminium, Zinn und deren Legierungen angewendet werden. Die Methode dient zur Bestimmung kleiner Mengen von Antimon; ihr Anwendungsbereich ist:

Zinklegierungen	: Sb $\leqslant$ 0.015 %
Aluminiumlegierungen	: Sb $\leqslant$ 0.030 %
Zinn	: Sb $\leqslant$ 0.15 %

Die Proben mit denen die Bestimmungen ausgeführt werden, können vermindert werden um das Maximum dieser Gehalte zu erhöhen; umgekehrt können während der Analyse grössere Anteile der Lösung entnommen werden, wodurch die Empfindlichkeit der Methode vergrössert wird.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. JEAN, *Ann. chim. anal.*, 12 (1949) 271.
[2] S. G. CLARKE ET B. S. EVANS, *Analyst*, 54 (1929) 23.
[3] E. B. SANDELL, *Colorimetric determination of traces of metals*. Interscience Publ. Ed. New York 1944 (p. 133).

Reçu le 8 avril 1952

MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT VIII. THE POTENTIOMETRIC TITRATION OF FERRIC IRON IN THE PRESENCE OF IONS FORMING HIGHLY COLOURED THIOCYANATES

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

In the direct titration of ferric iron with mercurous nitrate, it was shown that several ions interfered by forming coloured products with other ions in the solution[1], thus masking the end-point of the titration. In the present paper, an attempt has been made to effect the titration in the presence of these ions by using a potentiometric method for the detection of the end-point.

The potentiometric determination of iron in the presence of ions forming highly coloured thiocyanates

It has been shown previously by the authors that the visual end-point in the titration of ferric iron by the mercurous nitrate reagent occurs at the true equivalence point. In the present study it was found that the end-point may also be detected potentiometrically. When a bright platinum indicator electrode was used in conjunction with a silver/silver chloride or a saturated calomel electrode, the end-point was coincident with the visual end-point. Potentiometric titration offers no marked advantage over the visual method under normal conditions since the reaction shows the typical sluggishness of many redox reactions in the neighbourhood of equivalence. Some results using a silver/silver chloride reference electrode are given in Table I.

TABLE I

ml of 0.1 *M* Ferric Alum taken	ml of 0.1 *M* Mercurous Nitrate required	
	Potentiometric Method (a)	Visual Method (b)
25.00	25.00	25.00
25.00	25.00	25.00
20.00	20.00	20.00
20.00	19.98	19.98
10.00	10.00	10.00
10.00	10.00	10.00

References p. 475

The ions which interfered with the visual method were divalent cobalt, chromium, bismuth and molybdenum, ferrocyanide and ferricyanide. By potentiometric titration, however, it was found possible to determine ferric iron in the presence of excessive amounts of cobalt, chromium and bismuth. When very large amounts of these ions were present, it was necessary to increase the amount of thiocyanate normally used in order to ensure that a sufficient amount of thiocyanate remained for the reaction between the ferric and mercurous ions. The necessity for larger amounts of thiocyanate was most marked in the presence of cobalt, which forms an intensely blue insoluble thiocyanate, but was scarcely noticed in the presence of chromium and bismuth, the thiocyanates of which are soluble and much less stable than the ferric and mercuric complexes.

The interference of ferro- and ferri-cyanide was due to their forming highly stable compounds with ferric and ferrous ions; and since the stability of these complexes appeared to be much greater than the stability of ferric thiocyanate, these substances interfered with the titration for reasons other than the formation of coloured products. FENWICK[4] has attempted a direct titration of ferro- and ferri-cyanides with mercurous solutions but in the absence of thiocyanate. Using a bi-metallic electrode system she found that though the end-points were not very sharp, titrations could be effected with a certain degree of accuracy.

At first sight, the reaction between ferric iron and mercurous nitrate appears to be unusual, for mercurous salts do not normally reduce the ferric ion, the respective oxidation potentials being 0.91 and 0.77 volt[2]. Clearly a reversal of the redox potentials of the ferric/ferrous and mercuric/mercurous systems must occur and must be due to the presence of the ammonium thiocyanate which complexes both the ferric ion and the mercuric ion, for the value of the redox potential of any system depends on the ratio of the oxidised and reduced forms in solution, and the removal of any of the simple ionic forms by complexing action will obviously be reflected by a change in value of the potential of the system.

By consideration of the new potentials involved it is possible to predict the reaction between the ferric iron and mercurous nitrate in the presence of a large excess of ammonium thiocyanate, and to evaluate the equilibrium constant for the reaction.

The Reaction between Hg_2^{+2} and Fe^{+3} in the absence of CNS^-

(1) $Hg_2^{+2} \rightleftharpoons 2Hg^{+2} + 2e$ $\qquad E_o = -0.910$ v.

(2) $Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + e$ $\qquad E_o = -0.771$ v.

Whence

(A) $Hg_2^{+2} + 2Fe^{+3} \rightleftharpoons 2Hg^{+2} + 2Fe^{+2}$ $\qquad E_o = -0.139$ v.

The decrease in free energy $-\Delta G = nFE_o = RT \log_e K$

$$\therefore \log_{10} K_A = \frac{2 \times E_o}{0.059}$$

$$\therefore K_A = 1.95 \cdot 10^{-5}$$

Thus the normal tendency is for ferrous salts to reduce mercuric salts.

References p. 475

The Reaction between Hg_2^{+2} and Fe^{+3} in the presence of CNS^-

In the presence of an excess of thiocyanate ion, the ferric iron is complexed to form the ferri-thiocyanate complex[3].

(3) $[Fe(CNS)_6]^{-3} \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3CNS^-$ $k_1 = 3.1 \cdot 10^{-4}$

(4) $Fe(CNS)_3 \rightleftharpoons Fe^{+3} + 3CNS^-$ $k_2 = 2.6 \cdot 10^{-6}$

On adding (4) and (3)

(5) $[Fe(CNS)_6]^{-3} \rightleftharpoons Fe^{+3} + 6CNS^-$ $k_3 = 8 \cdot 10^{-10}$

Combining (5) and (A) we have

(B) $Hg_2^{+2} + 2[Fe(CNS)_6]^{-3} \rightleftharpoons 2Fe^{+2} + 2Hg^{+2} + 12CNS^-$

$K_B = k_3^2 \cdot K_A$

$= 1.3 \cdot 10^{-23}$

By comparing the value of K_B with K_A it will be seen that the ferric ion is stabilised by complex formation. When this value of K_B is considered by itself, reduction by mercurous salts of ferric iron in the presence of ammonium thiocyanate would seem even less likely to occur. However reaction (B) is possible in theory only, for in actual fact, any mercuric ions present will be bound in the mercurithiocyanate complex. The stability constant of this complex is given by KOLTHOFF AND FURMAN[3] as

$$\frac{[Hg^{+2}][CNS^-]^4}{[[Hg(CNS)_4]^{-2}]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

Or (6) $Hg^{+2} + 4\ CNS^- \rightleftharpoons [Hg(CNS)_4]^{-2}$ $k_4 = 10^{-22}$

Combining (6) with (B) we have

(C) $Hg_2^{+2} + 2[Fe(CNS)_6]^{-3} \rightleftharpoons 2Fe^{+2} + [2Hg(CNS)_4]^{-2} + 4\ CNS^-$

$K_C = k_4^2 \cdot K_{13}$

$= 1.3 \cdot 10^{-21}$

Therefore from the value of the equilibrium constant K_C it will be seen that the binding of the mercuric ion as the complex thiocyanate has so enhanced the reducing powers of the mercurous/mercuric system that reaction (C) goes completely from left to right, so that mercurous nitrate would be expected to reduce ferric iron in the presence of an excess of ammonium thiocyanate.

In a previous paper in this series[2], it was suggested that the interference of the molybdate ion might be due to a catalytic reoxidation of ferrous iron. In the present study, potentiometric titration revealed that this was not the case, but that the molybdate ion was capable of oxidising ferrous iron in the presence of thiocyanate. Molybdate is too weak an oxidant to oxidise ferrous iron or potassium iodide quantitatively, but in this instance it was found that the complexing action of thiocyanate on the lower valency state of molybdenum formed in the reduction process, enhanced the oxidising powers of the molybdate ion to such an extent that it appeared to oxidise ferrous iron quantitatively. It became apparent therefore that it was necessary to remove molybdate quantitatively from

References p. 475

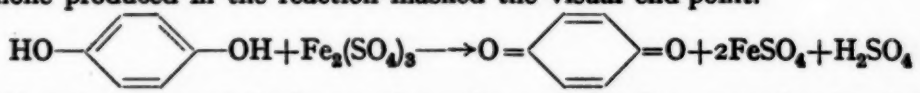
solution before titrating ferric iron. Although it was not investigated, this could presumably be done by precipitation of the molybdenum as lead molybdate. It has been shown previously that an excess of lead salts does not interfere with the titration of ferric iron.

Titration of molybdate

Attempts were made to titrate molybdate reductimetrically with mercurous nitrate by adding an excess of ferrous sulphate and ammonium thiocyanate to the solution. At the end-point of the titration the solution was still blood-red owing to the colour of the molybdenum thiocyanate. The change in potential at the end-point of the titration was sharp enough to be detected by means of a valve voltmeter potentiometer, but this sharpness was offset to some extent by instability of potential. This may be due to the susceptibility of the molybdenum thiocyanate towards aerial oxidation, and experiments are in progress to try to overcome this effect. The addition of phosphoric acid does not result in any increased stabilisation of potential. Under identical conditions, even in the presence of phosphoric acid, tungstates do not show any oxidising power towards ferrous iron.

Titration of hydroquinone

The reducing action of hydroquinone on a solution of ferric iron has been utilised previously by the authors in an attempt to develop an indirect titrimetric determination of hydroquinone by titration of the excess of ferric iron with mercurous nitrate. In that instance, it was found that the dark brown colour of the benzoquinone produced in the reaction masked the visual end-point.



Attempts to extract the benzoquinone from solution by means of an immiscible solvent such as benzene were unsuccessful. In the present study, the excess ferric iron was titrated with mercurous nitrate using a potentiometric end-point, but the titres were somewhat variable.

Experimental conditions were systematically altered in order to try and eliminate the source of error, but no improvement could be achieved. No oxidation of the hydroquinone took place at room temperatures. Even after standing for twenty-four hours in a stoppered flask, only twenty-five per cent. of the quinol was oxidised, but on boiling a solution containing hydroquinone and ferric iron, reduction appeared to be complete in a few minutes. It was noted that though the results were scattered, the hydroquinone always appeared to show a reducing power greater than that shown in the above equation. This could only be accounted for by the removal of ferric ions from solution by masking action. This was confirmed by boiling a standard solution of ferric alum with benzoquinone.

References p. 475

The solution darkened in colour as it was boiled, and when it was cooled and titrated with mercurous nitrate after addition of ammonium thiocyanate, it was found that only a negligible titre could be obtained. The reason for the high and scattered results in the determination of hydroquinone was therefore due to a masking action of the benzoquinone on the excess ferric iron. Although it was impossible to determine hydroquinone by direct titration of the excess ferric iron with mercurous nitrate, it might be possible to finish the determination by oxidimetric titration of the ferrous iron formed in oxidation of the hydroquinone.

EXPERIMENTAL

Solutions required

0.1 *M* Ferric alum in 0.2 *N* sulphuric acid.
0.1 *M* Mercurous nitrate in 5 per cent. (v/v) nitric acid.
40 Per cent. ammonium thiocyanate (*w*/v).

Procedure

Determination of ferric iron in the presence of ions forming highly coloured thiocyanates

25 ml of the ferric alum solution were delivered into a beaker, and a few ml of a concentrated solution of the ion yielding a coloured product with ammonium thiocyanate were also added, followed by 15-20 ml of 40 per cent. ammonium thiocyanate. The solution was diluted to approximately 100 ml with 1 *N* sulphuric acid, and the beaker placed on a magnetic stirring device. A bright platinum indicator electrode, and a saturated calomel reference electrode were immersed in the solution and the leads connected to a "Mullard Magic Eye" potentiometer. Mercurous nitrate was added from a burette in definite increments, and the burette readings plotted against the corresponding changes in potential. The end-point was marked by a sharp change in potential.

Determination of molybdates

25 ml of 0.1 *N* molybdate solution were delivered into a beaker, and 5 ml of 50 per cent. orthophosphoric acid added. 30 ml of freshly prepared 0.1 *N* ferrous ammonium sulphate were added to this solution and then 20 ml of 40 per cent. ammonium thiocyanate. The solution was diluted to 150 ml with 1 *N* sulphuric acid and titrated as previously with mercurous nitrate. The molybdate solution was standardised gravimetrically by precipitation as lead molybdate.

SUMMARY

The reduction of ferric iron by means of mercurous salts in the presence of an excess of ammonium thiocyanate can be predicted on theoretical grounds. By consideration of the oxidation potentials involved it has been shown by calculation that quantitative reduction of the ferric iron is to be expected.

References p. 475

The titration may be effected potentiometrically using a bright platinum indicator electrode in conjunction with a silver/silver chloride electrode or a saturated calomel reference electrode. Ferric iron can be titrated in the presence of ions such as cobalt which form intensely coloured thiocyanate complexes.

A possible method for the titration of molybdate by means of mercurous nitrate has been examined. The sensitivity of the method suffers from the instability of potential of the system under titration, but particularly since tungstate does not interfere, the method is worthy of further study.

RÉSUMÉ

La réduction du fer ferrique au moyen de sels mercureux en présence de thiocyanate d'ammonium repose sur des bases théoriques. En raison des potentiels d'oxydo-réduction de ces systèmes, on peut conclure à une réduction quantitative des ions ferriques.

La titration peut s'effectuer au potentiomètre, à l'aide d'une électrode de platine et d'une électrode argent/chlorure d'argent ou une électrode de référence au calomel saturée. Cette titration permet un dosage du fer en présence d'ions colorés par le thiocyanate, tel que le cobalt.

Il est possible de doser le molybdate au moyen du nitrate mercureux. La sensibilité de la méthode est mauvaise en raison de l'instabilité du potentiel du système, mais cette méthode est avantageuse car les tungstates ne gênent pas.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reduktion der Ferri-Ionen durch Mercuro-Salze in Gegenwart von Ammoniumcyanat kann theoretisch vorausgesagt werden. Auf Grund der Oxydo-Reduktionspotentiale dieser Systeme kann man berechnen, dass die Reduktion der Ferri-Ionen eine quantitative sein wird.

Die Titration kann potentiometrisch unter Verwendung einer Platin-elektrode und einer Silber/Silberchlorid oder einer gesättigten Calomel-Vergleichselektrode ausgeführt werden. Ferri-Ionen können auf diese Weise in Gegenwart solcher Ionen bestimmt werden die, wie Kobalt, stark gefärbte Thiocyanat-Komplexe geben.

Molybdat kann mit Mercuronitrat titriert werden. Die Empfindlichkeit der Methode wird durch die geringe Stabilität des Potentials des zu titrierenden Systems beeinträchtigt, doch soll die Methode weiter untersucht werden, insbesondere da hier die Wolframate nicht stören.

REFERENCES

1 R. BELCHER AND T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 260, 268, 360, 364, 472, 474, 546.
2 W. M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, New York (1938).
3 I. M. KOLTHOFF AND N. H. FURMAN, *Potentiometric Titrations*, Wiley and Sons, New York (1926).
4 F. FENWICK, *Dissertation*, Ann Arbor (Mich.) (1922) 79.

Received June 28th, 1952

SOCIETY OF PUBLIC ANALYSTS AND OTHER ANALYTICAL CHEMISTS

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p.m. on Wednesday, October 1st, 1952, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W.1. Dr. J. R. NICHOLLS, C.B.E., was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:

Spectroscopic Properties of Vitamin A_2. Application to the Assay of Cod Liver Oil, by H. R. CAMA, B. A., M.Sc., Ph. D., and Professor R. A. MORTON, Ph. D., D. Sc., F. R. S., F. R. I. C.

Vitamin A_2, made by reduction of retinene$_2$ with lithium aluminium hydride, shows a main u.v. maximum near 351 mμ ($E^{1\%}_{1cm}$ about 1400) and a secondary peak near 287 mμ ($E^{1\%}_{1cm}$ about 750). The blue solution (antimony trichloride reagent) shows $\lambda_{max.}$ 693 mμ, $E^{1\%}_{1cm}$ about 3900. The intensities of adsorption at different wavelengths for different solvents have been measured and expressed as fractions of the maximum intensities.

The biological potency of vitamin A_2 is taken to be $1.33 \cdot 10^6$ I.U./g, that of vitamin A_1 being $3.33 \cdot 10^6$ I.U./g.

Fish liver oils in general contain much more A_1 than A_2, depending on the species. In cod liver oils vitamin A_2 may account for about one seventh of the total vitamin A (molecule for molecule).

By determining $E^{1\%}_{1cm}$ 693 mμ (A_2) and 620 mμ (A_1) in the antimony trichloride colour test (applied to the unsaponifiable fraction) and the $E^{1\%}_{1cm}$ 326 mμ, 351 mμ and 286 mμ in the ultraviolet, oils can be tested for both vitamins. The 693 mμ absorption measures A_2 directly and from it the A_2 contributions to u.v. absorption at 351 mμ and 327 mμ can be calculated.

A conversion factor is given for obtaining the probable A_2 contribution to the potency. A cod liver oil typical of those studied by spectrophotometric methods, corrected for all irrelevant absorption, gave an estimated vitamin A potency about 6.5 per cent. lower than the estimate which included the possible vitamin A_2 contribution.

The Estimation of Carbonyl Compounds by Semicarbazide and Hydroxylamine with Special Reference to Fatty Acid Oxidation Products, by A. J. FEUELL, B. Sc., A. R. I. C., and J. H. SKELLON, M. Sc., Ph. D., F. R. I. C.

A volumetric method of determining aldehydes and ketones with semicarbazide has been developed. It is suitable for carbonyl compounds that readily precipitate semicarbazones, but is not applicable to oxidised fatty acids and esters.

For estimation of the carbonyl groups in the products of oxidation of fatty acids and esters by gaseous oxygen, a modified hydroxylamine method was described. The modified method is especially useful in dealing with coloured samples.

Simultaneous Determination of Pentose and Hexose, by W. R. FERNELL, B. Sc., and H. K. KING, M. A., Ph. D., F. R. I. C.

Pentose and hexose may be estimated when present together by heating with orcinol and acid, both with and without ferric chloride. The colours produced are measured at suitable wavelengths and the results obtained directly from the colorimeter readings by means of a nomogram.

Biological Methods Group

Synopsis of *The Assay of Pertussis Vaccines for Antigenicity and Toxicity*, by P. W. MUGGLETON (read at the Summer Meeting of the Group on Friday, June 13th, 1952, at Nottingham)

A laboratory assay of pertussis vaccines is required to select those of acceptable antigenic potency and to reject others unlikely to give adequate protection.

It is not conclusively established which parts of the complex antigenic structure are essential if a vaccine is to give good protection, and vaccines should therefore be prepared from strains that produce all the known biological components. The vaccines, after being checked for detoxification by injection into animals, are assayed as a routine for their ability to protect mice by the "immunisation and challenge" method. In addition, they may be tested on rabbits for agglutinin and antihaemagglutinin response and by the complement-fixation test.

In the mouse assay, groups of 15-20 animals, given single intraperitoneal injections with graded doses of the vaccines, were formerly "challenged" by the intranasal route[1]. More reproducible results are now obtained by a modification of the intracerebral challenge method[2]. A standard vaccine is always tested contemporaneously to permit valid comparison of successive assays; over a period of 18 months, the results have been found reproducible within reasonable limits.

Despite the undoubted artificiality of the assay method, clinical field trials have shown that batches giving good protection to mice also confer a high degree of protection on children. Experience has shown that a vaccine consisting of whole cells should produce a survival rate of over 60 per cent. in mice receiving an immunising dose of $1000 \cdot 10^6$ organisms if it is of acceptable potency. Moreover the technique of assay is sufficiently flexible for it to be successfully modified to suit vaccines of different types (*e.g.* plain suspensions, adsorption-products).

[1] F. M. BURNETT AND C. TIMMINS, *Brit. J. Exp. Path.*, 18 (1937) 83.
[2] P. L. KENDRICK, G. ELDERING, M. K. DIXON AND J. MISVER, *Am. J. Pub. Health*, 37 (1947) 803.

PROGRAMME OF MEETINGS FOR THE SESSION 1952-53

including meetings of the Local Sections and Subject Groups of the Society

ORDINARY MEETINGS OF THE SOCIETY

Wednesday, October 1st, 1952, at 7 p.m.
Meeting for reading of Original Papers. Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W.1.

Wednesday, November 5th, 1952, at 7 p.m.
Organised by the Biological Methods Group of the Society. Subject: *Vitamin Assay*. Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W.1.

Wednesday, December 3rd, 1952, at 7 p.m.
Lecture by Dr. H. H. GREEN (Ministry of Agriculture, Weybridge). Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W.1.

Friday, January 30th, 1953.
Organised by the Physical Methods Group of the Society. Subject: *Qualitative and Quantitative Chromatography*. Birmingham.

Wednesday, April 1st, 1953, at 7 p.m.
Meeting for reading of Original Papers. Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W.1.

Wednesday, May 6th, 1953, at 7.15 p.m.
Organised jointly by the Microchemistry Group and the Scottish Section of the Society. Chemistry Department, The University, Glasgow.

ANNUAL GENERAL MEETING

(held in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W.1.)
Friday, March 6th, 1953, at 3.15 p.m.
followed by *The Address of the Retiring President, at 3.45 p.m.* The *Biennial Dinner* will be held in the evening.

NORTH OF ENGLAND SECTION

Hon. Secretary: Arnold Lees, F.R.I.C., 87 Marshside Road, Southport, Lancs.
Saturday, October 25th, 1952.
Ordinary Meeting. City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool, 3. Meetings are also planned for January and April, 1953, at Manchester.

SCOTTISH SECTION

Hon. Secretary: J. A. Eggleston, B.Sc., A.R.I.C., Boots Pure Drug Co., Ltd., Motherwell Street, Airdrie, Lanarkshire.
Wednesday, November 5th, 1952, at 7.15 p.m.
Meeting on *Quantitative Microscopy in Relation to Plant Tissue.* Room 246, Royal Technical College, Glasgow.
December, 1952, at 7.15 p.m.
Meeting on *Electrophoresis.* Biochemistry Department, The University, Glasgow.
Wednesday, January 28th, 1953, at 12.30 p.m.
Annual General Meeting. Rhul Restaurant, 123 Sauchiehall Street, Glasgow.
Friday, April 10th, 1953, at 7.15 p.m.
Meeting on *Modern Methods of Analysis in the Training of the Student.* George Hotel, Edinburgh.
Wednesday, May 6th, 1953, at 7.15 p.m.
Ordinary Meeting of the Society organised jointly by the Scottish Section and the Microchemistry Group. Chemistry Department, The University, Glasgow.

MICROCHEMISTRY GROUP

Hon. Secretary: D. F. Phillips, A.R.I.C., 101 South Promenade, St. Annes-on-Sea, Lytham St. Annes, Lancs.
Thursday, January 29th, 1953, at 7 p.m.
Annual General Meeting. Sir John Cass College, Jewry Street, London, E.C.3. Afternoon visit to Messrs. L. Oertling, Ltd.
Wednesday, May 6th, 1953, at 7.15 p.m.
Ordinary Meeting of the Society organised jointly by the Microchemistry Group and the Scottish Section. Chemistry Department, The University, Glasgow.

PHYSICAL METHODS GROUP

Hon. Secretary: R. A. C. Isbell, A.Inst.P., Hilger & Watts, Ltd., Hilger Division, 98 St. Pancras Way, London, N.W.1.
Tuesday, November 25th, 1952, at 6 p.m.
Annual General Meeting, followed at 6.30 p.m. by an Ordinary Meeting of the Group on *Forensic Science.* Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W.1. The following papers will be presented: *The Application of some Physical Methods in Forensic Science with Particular Reference to the Examination of Materials Relating to Criminal Investigation,* by J. B. FIRTH,

D. Sc., F.R.I.C., M. I. Chem. E.; *The Examination of Questioned Documents;* by J. A. C. McCLELLAND, B. Sc., Ph. D., A R.I.C.

Friday, January 30th, 1953.
Ordinary Meeting of the Society organised by the Physical Methods Group on *Qualitative and Quantitative Chromatography.* Birmingham.

Tuesday, March 3rd, 1953, at 6.30 p.m.
Meeting on *Absorptiometry and Fluorimetry.* Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W.1.

Tuesday, April 14th, 1953.
Organised by the Polarographic Discussion Panel. A further meeting will probably be held outside London in May, 1953.

POLAROGRAPHIC DISCUSSION PANEL

Hon. Secretary: G. W. C. Milner, B.Sc., F.R.I.C., A.Inst.P. Building 148, A.E.R.E., Harwell, nr. Didcot, Berks.
A meeting of the Panel will be held in London in November, 1952.

BIOLOGICAL METHODS GROUP

Hon. Secretary: S. A. Price, B.Sc., Walton Oaks Experimental Station, Vitamins, Ltd., Dorking Road, Tadworth, Surrey.

Wednesday, November 5th, 1952, at 7 p.m.
Ordinary Meeting of the Society organised by the Biological Methods Group on *Vitamin Assay.* Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W.1.

Wednesday, December 10th, 1952, at 6.15 p.m.
Annual General Meeting, followed at 6.30 p.m. by an Ordinary Meeting. London.

Wednesday, March 11th, 1953, at 3 to 9 p.m.
Joint Symposium with the Food Group of the Society of Chemical Industry on *Flavour Assessment.* London.

Guests introduced by Members are welcome at the Scientific Meetings

Registered Office of the Society : 7-8 Idol Lane, London, E.C.3. Telephone : MANsion House 6608.

REVUE DES LIVRES

Qualitative organic microanalysis par FRANK SCHNEIDER (Queens College, New York). John Wiley and Sons Inc., New York, 2ème Tirage, 1947, 218 pages, 136 figures, $ 3.75.

Cet excellent petit ouvrage a pour but de guider le débutant au cours des techniques et des manipulations nécessitées pour l'identification des substances organiques à l'échelle micro-analytique. Il est écrit dans un langage clair, illustré de schémas très simples et les manipulations annoncées paraissent bien avoir été sérieusement contrôlées par l'auteur — grand spécialiste de la question — et par ses élèves.

Les principales questions traitées sont relatives à la préparation de l'échantillon (indice de pureté, distillation, recristallisation, extraction, sublimation, élimination du solvant); vient ensuite le chapitre traitant de l'analyse élémentaire proprement dite avec un paragraphe sur la distinction entre les halogènes, puis le chapitre sur la détermination des constantes physiques sur des traces, avec un développement spécial des mesures de solubilité qui nous mène jusqu'à la page 129. La seconde partie de l'ouvrage est relative à l'analyse fonctionnelle: aldéhydes, carbohydrates, acides, phénols, esters, etc.; ce n'est pas la moins intéressante. Evidemment, on pourrait lui reprocher d'être incomplète, d'avoir une bibliographie trop discrète, mais l'auteur n'a voulu écrire que 200 pages et c'est ce qui fait le charme de son ouvrage puisqu'il arrive à dire tout de même tant de choses en si peu de place. Le livre est fort bien venu; l'éditeur ne mérite que des éloges.

CLÉMENT DUVAL (Paris)

Méthodes et réactions de l'analyse organique. I. Méthodes de l'analyse générale, publié sous la direction de LÉON VELLUZ, préface de CHARLES DUFRAISSE. Masson et Cie, Paris, 1952 — 276 pages, 53 figures, 1800 fr. broché.

Cet ouvrage tout à fait remarquable forme le Tome I d'une collection dirigée par L. VELLUZ; il est rédigé par M. PESEZ et P. POIRIER avec la collaboration de R. BERRET, J. MATHIEU et A. PETIT. Le tome II sera relatif aux méthodes de caractérisation et le tome III aux réactions colorées et aux fluorescences. Comme dans sa préface, le Professeur DUFRAISSE a écrit avec beaucoup de vérité tout le bien qu'il pensait de ce livre, je ne pourrais que paraphraser ses éloges.

En gros, voici le plan de l'ouvrage: détermination des constantes physiques, recherche et dosage des éléments dans les substances organiques, dosages des groupements fonctionnels (double laison, hydrogène mobile, alcoxyle, hydroxyle, carbonyle acyles), dosage de l'eau (méthode KARL FISCHER et méthode de PESEZ au tétracétate de plomb); tables d'indicateurs colorés et d'indicateurs fluorescents.

La présentation est excellente; le livre est très aéré; les figures sont nettes sans être schématisées à l'extrême; la bibliographie, peu abondante, se borne à des références fondamentales. Il nous plait de voir la librairie Masson se diriger vers la publication de livres de chimie analytique; nos bibliothèques sont si pauvres en livres français sur cette branche tandis que les traités dans le genre de celui-ci se trouvent couramment entre les mains des étudiants étrangers. Nous n'avons plus qu'à attendre patiemment la parution des deux autres tomes annoncés et féliciter les auteurs et leurs collaborateurs qui sont des chercheurs aux prises journellement avec les difficultés de la synthèse et de l'identification des matières organiques; ils nous ont fait part, souvent sous forme d'une petite note, des découvertes les plus modernes pour tout ce qui touche l'automatisme des microdosages organiques.

CLÉMENT DUVAL (Paris)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie, G.m. b.H. Weinheim/Bergstrasse.

La 8ème édition du célèbre traité de chimie inorganique s'est enrichi de cinq nouvelles publications:

1. TITAN
   System-Nummer 41, édité en 1951 — p. 1 à 481 (avec 100 Fig.) 113 D.M.
   Historique
   Etat naturel
   Technologie
   Titane élémentaire:
   préparations, propriétés physiques, électrochimiques, chimiques et physiologiques
   Alliages
   Composés du titane
   Réactions:
   par voie sèche
   réactions du titane (II), (III), (IV).
2. PLATIN
   System-Nummer 68, Teil A, Leiferung 6
   (Die Legierungen der Platinmetalle: Osmium, Iridium, Platin) édité en 1951 p. 719 à 854 (avec 138 Fig.) 36 D.M.
   Les alliages de l'osmium, de l'iridium, du platine.
3. ARSEN
   System-Nummer 17, édité en 1952. p. 1 à 475 (avec 20 Fig.)
   Historique
   Etat naturel
   Utilisations
   Arsenic élémentaire:
   préparations, propriétés physiques, électrochimiques, chimiques et physiologiques
   Composés de l'arsenic.
4. MAGNESIUM
   System-Nummer 27, Teil A, Lieferung 4
   (Legierungen von Magnesium mit Zink bis Rhenium. Oberflächenbehandlung) édité en 1952 p. 483 à 818 (mit 166 Fig.) 100 D.M.
   Alliages (avec les éléments du zinc au rhénium); traitements de surfaces du magnésium et de ses alliages.
5. SAUERSTOFF
   System-Nummer 3 — Lieferung 2, (Vorkommen — Technologie) édité en 1952 p. 83 à 300 (avec 23 Fig.) 65 D.M.
   Etat naturel de l'oxygène, de l'ozone et de l'eau.
   Technologie
   Fabrication de l'oxygène, de l'ozone, traitement de l'eau.
   Fabrication de l'eau oxygénée.
   Propriétés physiologiques de l'oxygène, de l'ozone, de l'eau, de l'eau lourde et du peroxyde d'hydrogène.

Ce traité, par ses nombreuses références, sa présentation, sa clarté, constitue un ouvrage remarquable, indispensable à tous laboratoires.

Y. RUSCONI (Genève)

Quimica Analitica Cualitativa (Theoria y semimicrometodos) par F. BURRIEL MARTI, F. LUCENA CONDE, S. ARRIBAS JIMENO. Editeur: Paraninfo, Madrid, 1952. 25×17.5, 416 pages. 150 ptas.

Soucieux d'apporter à l'enseignement de la chimie analytique un ouvrage moderne tenant compte des nécessités actuelles, le Professeur F. BURRIEL MARTI et ses collaborateurs, F. LUCENA CONDE et S. ARRIBAS JIMENO, nous présentent un livre intéressant et utile.

Cet ouvrage, avant tout destiné aux étudiants, est divisé en 4 parties principales:

1. Principes théoriques généraux, permettant d'avoir une vue d'ensemble de la physico-chimie nécessaire à l'étude de la chimie analytique: réactions chimiques, électrolytes en solution, le pH, les complexes, les phénomènes d'oxydo-réduction, la dissociation, la solubilité et le produit de solubilité, les précipitations, la sensibilité des réactions, les extractions, les réactions catalytiques et induites, la sélectivité, les séparations par les différentes techniques analytiques (filtration, centrifugation, lavage, etc.), préparation des réactifs et conseils.
2. Analyse des cations: propriétés générales, réactifs généraux permettant d'effectuer des séparations, réactifs spéciaux pour des identifications sélectives.
3. Analyse des anions: réactifs généraux, réactifs spéciaux, essais préliminaires, classification analytique.
4. Substances solides: essais par voie sèche (charbon, perles, analyse spectrale, etc.), dissolution et désagrégations.

Cet ouvrage est complété d'intéressants tableaux, donnant des constantes d'ionisation, de dissociation, des produits de solubilité.

Ces diférents chapitres sont fort bien ordonnés et font de ce livre un manuel de laboratoire très complet et très clair.

Y. RUSCONI (Genève)

Catalogue de la Maison W. G. Pye Co. Ltd., 1952.

La Maison W. G. Pye Co. Ltd., Cambridge, England, publie un catalogue d'instruments scientifiques fort bien présenté. Ces appareils sont classés en sept catégories, à savoir:

1. Appareils électroniques; 2. Galvanomètres et accessoires; 3. Instruments de physique; 4. Instruments magnétiques; 5. Microscopes et cathétomètres; 6. Divers; (montres, chronographes, etc.) 7. Potentiomètres; 8. Résistances.

Une photographie de chaque espèce d'instruments accompagne les textes donnant les principales caractéristiques de ceux-ci. Une liste des prix est jointe au catalogue.

Tant par la variété que par le nombre d'appareils présentés, cette brochure intéressera tous les laboratoires universitaires ou industriels.

G. PERRET (Genève)

Catalogue de la Maison Unicam Instruments Cambridge, 1952.

La Maison Unicam nous présente dans son dernier catalogue ses deux grandes spécialités: des goniomètres optiques et à rayons X et des spectrophotomètres pour les recherches dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Elle signale également ses colorimètres et microtomes. Tous ces appareils sont fort bien décrits, leurs photographies sont excellentes. Une liste de prix est donnée.

Ce catalogue est intéressant à consulter, car cette Maison, heureusement située à Cambridge, à proximité des départements scientifiques de l'Université, est à même de livrer les instruments les plus modernes.

Y. RUSCONI (Genève)

THE ESTIMATION OF MOLYBDENUM AND OF TUNGSTEN BY DITHIOL

by

SHIRLEY H. ALLEN AND M. B. HAMILTON

Division of Biochemistry and General Nutrition, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, University of Adelaide (South Australia)

Dithiol (4-methyl-1:2-dimercaptobenzene), which forms greenish-blue complexes with molybdenum and with tungsten, was used for the detection of these metals by HAMENCE[4] and by MILLER[5, 6, 7, 8]. Later the reaction was adapted to the estimation of tungsten in steel (VAUGHAN AND WHALLEY[11]), of both molybdenum and tungsten in steel (BAGSHAWE AND TRUMAN[1]), and in pharmaceutical products (BICKFORD *et al.*[2]), and of molybdenum in plant tissues (PIPER AND BECKWITH[9]).

Interference by other metals introduces certain hazards, but the main difficulties encountered in the use of dithiol for the estimation of molybdenum and of tungsten have been associated with the complete separation of the two metals, and various devices have been employed in attempt to produce conditions in which either molybdenum or tungsten will react quantitatively with the reagent without interference from the other. For the detection of tungsten in the presence of both molybdenum and rhenium, MILLER[7] suggested that the reaction of these latter elements with dithiol be suppressed by reduction with stannous chloride prior to development of the tungsten-dithiol complex. Following the report of WELLS AND PEMBERTON[12] that cold, dilute hydrochloric acid solutions favour the formation of the molybdenum-dithiol complex and that the complex may be extracted with amyl acetate, BAGSHAWE AND TRUMAN[1] employed this procedure to remove molybdenum prior to the production of the tungsten-dithiol complex in hot, concentrated hydrochloric acid solution. BICKFORD *et al.*[2] suggested the addition of citrate to suppress the reaction of tungsten with dithiol in sulphuric acid solution during the production and removal of the molybdenum complex; the citrate is decomposed subsequently by digestion in sulphuric acid, prior to the estimation of tungsten.

For the estimation of molybdenum, PIPER AND BECKWITH[9] recommended the removal of certain interfering ions by extraction of the solution with dithizone in carbon tetrachloride at pH 3.0, prior to the formation of the cupferrate complex of molybdenum at pH 0.3-0.5 and its extraction with chloroform. The molybdenum

References p. 493.

is subsequently estimated with dithiol in the relatively concentrated acid solution resulting from digestion of the cupferrates in sulphuric acid. The estimation of tungsten was not sought and the procedure adopted would be unsuitable for this purpose; the extraction of cupferrates from acid solution by chloroform effects a partial separation of molybdenum from tungsten as the cupferrate of the latter is not readily soluble in this solvent.

Apart, then, from special circumstances, none of these devices are capable of effecting a separation that is sufficiently complete for the critical determination of microgramme quantities of both molybdenum and tungsten. In the present study the conditions necessary for the quantitative recovery of these elements from a single aliquot have been assessed and the tolerances determined. The procedure recommended involves extraction of the solution with dithizone at pH 3.0, precipitation, and extraction into *iso*amyl alcohol, of the cupferrate complexes of molybdenum and tungsten from relatively concentrated sulphuric acid solution, followed by estimation of these metals as their respective dithiol complexes. The molybdenum-dithiol complex is formed in 6-14 *N* sulphuric acid solution in the cold and extracted into petroleum ether, under which conditions the formation of the molybdenum complex is quantitative and the production of the tungsten complex is completely suppressed. Subsequently the reaction of the aqueous phase is adjusted to pH 0.5-2.0 and the tungsten-dithiol complex developed at 90-95° C.

DISCUSSION

Precipitation and extraction of molybdenum and tungsten cupferrates

The partition of tungsten-cupferrate between aqueous solutions and a series of immiscible solvents was examined. Of the nine solvents tested, *iso*amyl alcohol was the only one which warranted further investigation (Table 1).

TABLE I

PARTITION OF TUNGSTEN CUPFERRATE INTO VARIOUS SOLVENTS

Solvent	% extraction of tungsten[1]
Petroleum ether (b.pt. 95-110°)	0.5
Benzene	1
*iso*Propyl ether	3
Carbon tetrachloride	3
Chloroform	4
Ethyl acetate	8
*iso*Amyl acetate	13
Ethyl ether	70
*iso*Amyl alcohol	95

[1] Tungsten cupferrate was precipitated from a solution containing 20 μg of tungsten and 30 ml of 50% (v/v) H_2SO_4 in 75 ml of aqueous phase, and its partition into various solvents compared by extracting with two 10 ml portions of the solvent under test. The tungsten was subsequently estimated with dithiol by the method described in the text.

References p. 493.

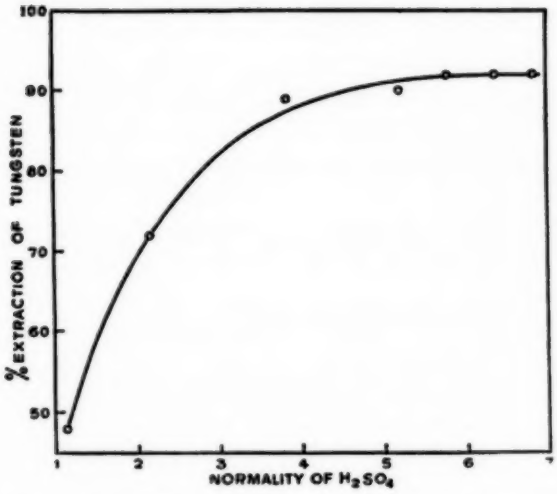


Fig. 1. The effect of increasing sulphuric acid concentration on the partition of tungsten cupferrate into *iso*amyl alcohol is shown. Varying quantities of 50% (v/v) H_2SO_4 were added to solutions, 75 ml in volume, prepared to simulate that remaining after the extraction of copper (see under Procedure 2), and each containing 20 μg of tungsten. Tungsten was precipitated as the cupferrate, extracted with two 10 ml portions of *iso*amyl alcohol and subsequently estimated with dithiol by the method described in the text.

The effect of sulphuric acid concentration on the partition of tungsten cupferrate into *iso*amyl alcohol is shown in Fig. 1. An acidity of approx. 6 *N* is satisfactory for the extraction with *iso*amyl alcohol of both molybdenum and tungsten cupferrates. Molybdenum cupferrate may be extracted quantitatively with *iso*amyl alcohol from solutions covering the whole range of acidities indicated in Fig. 1.

The overall accuracy of the method is limited by the recovery of molybdenum and tungsten as the corresponding cupferrates. Under the conditions specified (see Procedure) recoveries are influenced to a slight extent by salt concentration — the ammonium sulphate concentration should be preferably less than 4 % — and by temperature. The tungsten complex is more sensitive than the molybdenum complex to small changes in temperature; if the room-temperature is above 20° C the recovery of tungsten may be decreased by 1-2 %: in these circumstances cooling of the aqueous phase (by immersion of the separating funnel in ice-water) prior to precipitation with cupferron is recommended.

The cupferrates should be extracted into *iso*amyl alcohol immediately following precipitation; failure to do this leads to low recoveries, as does prolonged, or too vigorous, shaking.

Four extractions (98-100 % recoveries) are recommended (Fig. 2).

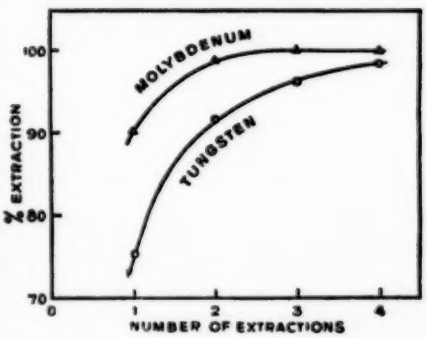


Fig. 2. The degree of partition of molybdenum and tungsten cupferrates from aqueous solutions into *iso*amyl alcohol is shown. Molybdenum (10 μg) and tungsten (20 μg) were precipitated as the corresponding cupferrates from solutions approx. 6 *N* with respect to H_2SO_4 (see Procedure 2 and 3) and extracted into *iso*amyl alcohol. Extractions 1, 2, 3, and 4 were with 11, 10, 5 and 5 ml of *iso*amyl alcohol respectively. The metals were subsequently estimated with dithiol by the method described in the text.

References p. 493.

Precipitation and extraction of molybdenum-dithiol complex

Dithiol does not react with tungsten in relatively concentrated sulphuric acid solution but the production of the molybdenum-dithiol complex from 6-14 *N* H_2SO_4 is satisfactory provided that, as recommended by PIPER AND BECKWITH[9], iron (0.5-2 mg) is present in the solution. In the absence of iron the range of acidities through which there is a maximum reaction of molybdenum with the reagent is reduced and recoveries are both variable and incomplete (Fig. 3). The apparent increase in the recovery of molybdenum as its dithiol complex

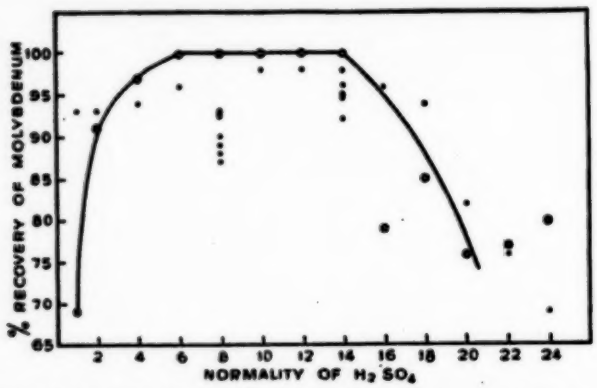


Fig. 3. The effect of change in sulphuric acid concentration on the recovery of molybdenum as molybdenum-dithiol complex is shown. Maximum (100 per cent.) recovery of molybdenum occurs from 6-14 *N* sulphuric acid solution in the presence of 0.5-2 mg of iron.
o-o, in the presence of 2 mg of iron.
., in the absence of iron.

in the presence of iron, and the fact that there is no absorption of light at 680 mμ by the petroleum ether extract of a solution containing dithiol and 2 mg of iron suggest that iron is in some way incorporated into the molybdenum-dithiol complex. As iron is practically always present in the assay solution it is essential to add a small quantity of iron to the standard solutions if a precise estimate is to be made. The addition of iron merely intensifies the colour: it has little or no effect on the absorption spectrum (*cf.* Fig. 5).

The formation of the molybdenum-dithiol complex is almost complete (>90 %) under conditions which are optimum for the development of the tungsten-dithiol complex and so, if tungsten is to be estimated subsequently, molybdenum must be removed from the solution. A sulphuric acid concentration of approx. 8 *N* is usually sufficient to effect the quantitative recovery of molybdenum and its complete separation from tungsten; however, in the presence of a large excess of tungsten the acidity may be increased to approx. 14 *N* to ensure complete suppression of the tungsten-dithiol reaction. The estimation of 10 μg of molybdenum in the presence of one hundred times the quantity of tungsten may be

References p. 493.

made in this way with an error of less than 3 %; in the presence of fifty times the quantity of tungsten the error is less than 1 %.

Of the solvents tested for the extraction of the molybdenum-dithiol complex *viz.*, *iso*amyl acetate, *iso*amyl alcohol, chloroform, carbon tetrachloride, and petroleum ether, the last-named proved to be by far the most satisfactory. The petroleum ether extract of the molybdenum-dithiol complex (and of the tungsten-dithiol complex) is stable for at least 24 hours, and probably for a much longer period, either when in contact with, or after separation from, the aqueous phase.

Precipitation and extraction of tungsten-dithiol complex

The reaction between dithiol and tungsten in sulphuric acid solution attains a maximum over the range pH 0.5-2.0 (Fig. 4). But at these reactions, in the presence of sulphuric acid alone, the production of the complex is complicated by variables which are not easily controlled; duplicate analyses within this range may vary by as much as 10 %, and recovery is neither complete nor consistent. The reaction is reproducible and quantitative recoveries result, however, if a relatively small quantity of phosphoric acid (0.3 ml or more of H_3PO_4 of sp. gr. 1.7) is added to the sulphuric acid solution of tungsten prior to adjustment of the pH of the solution with ammonium hydroxide, preparatory to the formation of the tungsten-dithiol complex. The phosphoric acid should be added before the pH of the solution is adjusted with ammonium hydroxide; if it is added subsequently the recovery of tungsten, although higher than that obtained in the absence of phosphoric acid, is not quantitative. Phosphoric acid may be replaced by iron, titanium, vanadium or zirconium (but not by uranium), when added in excess of the ratio of 4 atoms of the element to one atom of tungsten. The reactions involved are obscure. There is no evidence that the tungsten-dithiol complex itself is altered by these substances; its absorption spectrum remains unchanged (*cf.* Fig. 5). Possibly the complex tungstate-ion species which finally reacts with the dithiol is formed more completely in the presence of phosphoric acid or of the metals mentioned above. The effect of the addition of small amounts of iron on the formation of the molybdenum-dithiol complex, which has been mentioned by PIPER[9] is apparently an associated but distinct phenomenon;

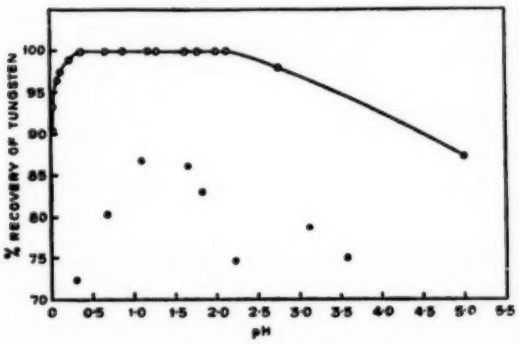


Fig. 4. The effect of change in pH on the recovery of tungsten as tungsten-dithiol complex is shown. Maximum (100 per cent.) recovery of tungsten occurs over the range pH 0.5-2.0 in the presence of H_3PO_4.
o-o, H_3PO_4 added before adjustment of pH.
., in the absence of H_3PO_4.

References p. 493.

phosphoric acid has no influence on the recovery of molybdenum as its dithiol complex from relatively concentrated (6-8 *N*) H_2SO_4 solution.

The amount of dithiol which is required to produce a maximum reaction with tungsten is influenced very considerably by the salt concentration of the solution to be analysed. Accordingly, after the separation of the molybdenum-dithiol

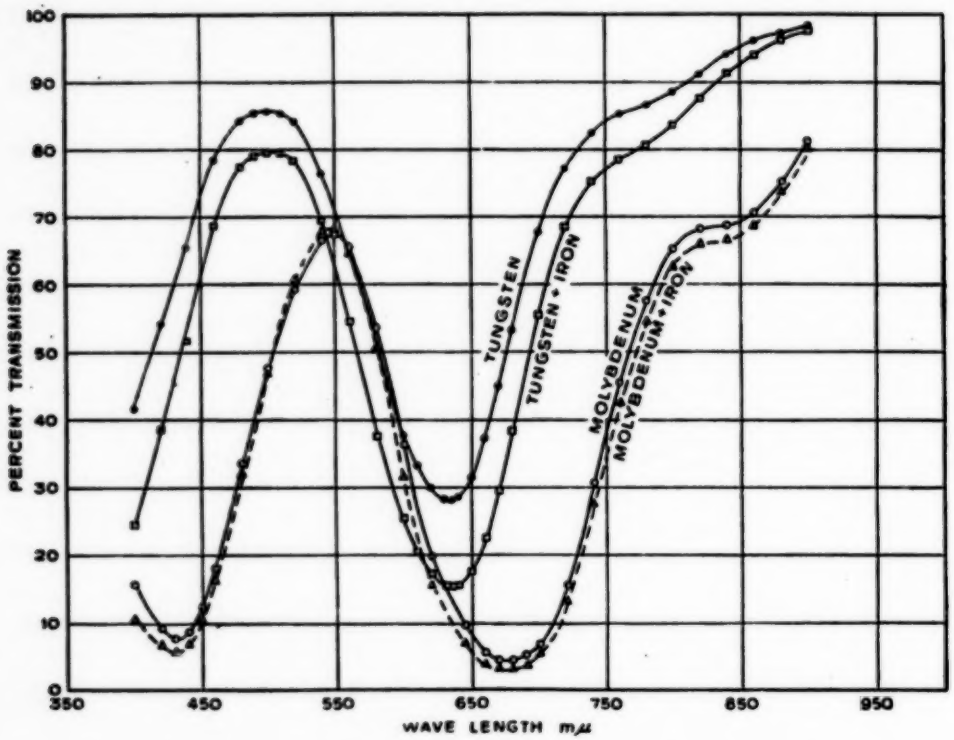


Fig. 5. The absorption spectra of the dithiol complexes of molybdenum and tungsten in petroleum ether are plotted.
Δ-Δ, molybdenum-dithiol complex in the presence of 2 mg of iron, and o-o, the same quantity of molybdenum-dithiol complex in the absence of iron.
□-□, tungsten-dithiol complex in the presence of either iron or phosphoric acid, and ---, the same quantity of tungsten-dithiol complex in the absence of both iron and phosphoric acid.

complex, the solution is evaporated and the excess of sulphuric acid fumed off until only approx. 0.5 ml remains prior to the adjustment of the reaction to pH 0.5-2.0 with ammonium hydroxide; 5 ml of the dithiol-reagent has been found adequate for the estimation of tungsten in a solution having an ammonium sulphate concentration of 30-35 %.

The tungsten-dithiol complex does not readily part into petroleum ether and so *vigorous shaking is necessary to ensure complete extraction.*

References p. 493.

Absorption spectra of the molybdenum- and tungsten-dithiol complexes

The absorption spectra of the molybdenum and tungsten complexes of dithiol in petroleum ether are shown in Fig. 5. The absorption maxima at wave-lengths 680 mμ and 630 mμ were used for calibration of the concentration-per cent. transmission curves of molybdenum and tungsten respectively.

BEER's law is obeyed by both complexes over the range tested, *viz.*, 5-15 μg of molybdenum and 10-30 μg of tungsten in 6.5 ml of petroleum ether. The percentage transmission represented by these concentrations lies between 60 and 20, with a cell depth of 1.3 cm, and so falls within the range of maximum accuracy of the spectrophotometer used — a Coleman model 10S.

Interfering ions

PIPER AND BECKWITH[9] have discussed the possible interference of other ions in the estimation of molybdenum with dithiol.

FURMAN *et al.*[3] have briefly reviewed the chief analytical properties of a number of cupferrates. Of the metals, besides molybdenum and tungsten, which are precipitated as cupferrates under conditions that are optimum for the precipitation of the latter, only bismuth, copper and tin* form coloured complexes with dithiol and of these bismuth and copper may be removed by extraction with dithizone at pH 3. The pink complex which tin forms with dithiol is practically insoluble in petroleum ether and so does not seriously interfere; for example 20 μg of tungsten (or 10 μg of molybdenum) may be estimated with an error of less than 1 % in the presence of 200 μg of tin.

Of the elements cerium, columbium, gallium, indium, iron, tantalum, thorium, titanium, uranium, vanadium and zirconium*, which are also precipitated from acid solutions by cupferron, only iron, titanium, uranium, vanadium and zirconium were tested for their effect on the estimation of tungsten. These do not interfere — 20 μg of tungsten may be accurately estimated in the presence of 7 mg of iron, or 2 mg of either uranium, vanadium, or zirconium, or of 1 mg of titanium.

ANALYTICAL METHOD

Reagents

Cupferron: A 6 % solution of cupferron (ammonium nitrosylphenyl-hydroxylamine) in water is prepared as required. A sample of cupferron, which has become brownish by decomposition, may be purified by washing with ethyl ether, or preferably, by sublimation under reduced pressure. The preparation and uses of cupferron are described by SMITH[10].

iso*Amyl alcohol:* Commercial *iso*amyl alcohol, redistilled.

* The solubilities of the cupferrates of these metals in *iso*amyl alcohol were not determined.

References p. 493.

Dithiol: The reagent supplied in 1 g ampoules by The British Drug Houses Ltd. was used. A 0.3 % solution of dithiol in NaOH solution is prepared as follows: — Melt 1 g of dithiol by warming to 30-35° C and dissolve in 300 ml of a warm 1 % NaOH solution, cool to room temperature as quickly as possible. Add thioglycollic acid, with stirring, until a *very slight* permanent haze appears. Transfer the solution of dithiol at once to ampoules of convenient size, seal, and store in a refrigerator.

Each series of assays should be checked against standard solutions of at least three different concentrations as the dithiol solution is unstable, and decomposes, within a few weeks, even when sealed and stored in the refrigerator. If a precipitate appears in the reagent upon standing, filter before use.

Petroleum ether: The fraction of Solvent X_2 (Shell Co. Aust. Ltd.) boiling between 95 and 110° C was used. With certain batches supplied, fading of the colour of the metal-dithiol complexes was noted, in which case a preliminary purification consisting of shaking with conc. H_2SO_4 followed by neutralization and washing with water was necessary.

H_2SO_4, concentrated: H_2SO_4 of sp. gr. 1.84. Normalities of sulphuric acid quoted are approximate only.

H_2SO_4, 50 % (v/v): Mix equal volumes of conc. H_2SO_4 and water.

Procedure

1. *Digestion of sample.* The method was designed for the estimation of molybdenum and tungsten in biological materials. Digest the sample with HNO_3, H_2SO_4 and $HClO_4$ until the organic matter is completely decomposed; if a large quantity of silica is present, remove it by fuming with HF. After completion of the digestion add 30-40 ml of water and boil until volume is reduced to about 15 ml.

For the estimation of molybdenum and tungsten in minerals, soils, alloys, etc., the sample is brought into solution by an appropriate treatment.

2. *Extraction of copper, bismuth etc. with dithizone.* Filter* the solution (or take a filtered aliquot of it containing 5-15 μg of molybdenum and 10-30 μg of tungsten) into a 250 ml pear-shaped separating funnel, add 10 ml of 12 % ammonium citrate solution, and sufficient ammonium hydroxide to adjust the reaction to approximately pH 3, using bromo-phenol-blue as an internal indicator. Dilute to 75 ml, and shake with a 0.1 % solution of dithizone in carbon tetrachloride to remove quantitatively any copper which may be present.

3. *Precipitation and extraction of molybdenum and tungsten cupferrates.* Increase the acidity of the copper-free aqueous phase to approx. 6 *N* by the addition

* Solid particles interfere with the partition of a complex into an immiscible solvent, hence it is necessary to filter at this stage, again after digestion of the cupferrates, and again in preparing the solution for the production of the tungsten-dithiol complex.

References p. 493.

of 35 ml of 50 % (v/v) H_2SO_4 solution; cool, add 1.5 ml of cupferron solution*, mix, add 11 ml of *iso*amyl alcohol, shake for 1.5 min, allow to settle and separate the phases. Prior to each subsequent extraction add 0.5 ml, of cupferron solution and extract with 10, 5, and 5 ml of *iso*amyl alcohol respectively; rinse the separating funnel with *iso*amyl alcohol after each extraction. Four extractions usually suffice for the quantitative removal of the molybdenum and tungsten complexes from assays of biological material.

Distil off the *iso*amyl alcohol and digest the residue with HNO_3, H_2SO_4 and $HClO_4$. Use only HNO_3 until frothing ceases then continue the digestion in the usual way. For the quantitative recovery of molybdenum as the dithiol complex it is essential that at least 0.5 mg of iron be present in the solution; additional iron may be added to the digest at this stage. After digestion is complete, add a few ml of water and boil until all of the salts present have dissolved.

4. *Precipitation and extraction of molybdenum-dithiol complex.* This section of the procedure is essentially the same as that described by PIPER AND BECKWITH[9].

Filter the solution obtained after the digestion of the cupferrates and containing 5-15 μg of molybdenum into a 25 ml stoppered measuring cylinder and adjust the volume so that, after the addition of 4-7 ml (see Discussion) of conc. H_2SO_4, and cooling, the volume is about 17 ml. Cool. Adjust volume to exactly 17 ml and add 1 ml of dithiol solution; shake well, and allow to stand at room temperature (12-20° C) for 1 hour. Add 6.5 ml of petroleum ether and extract the dithiol complex by shaking vigorously for three periods, each of 1.5 min. Complete separation of the phases may be effected by centrifugation or by allowing to stand overnight. Remove the petroleum ether phase and read the percentage transmission of the solution at 680 mμ, against a blank prepared from equivalent quantities of the reagents used.

5. *Precipitation and extraction of tungsten-dithiol complex.* Transfer an aliquot** from the aqueous phase remaining after the separation of the molybdenum-dithiol complex, and containing 10-30 μg of tungsten, to a 50 ml Kjeldahl flask and reduce the volume to approx. 0.5 ml by boiling. Add a few ml of water, make alkaline with ammonium hydroxide, boil off excess ammonia, add 1-1.5 ml of 10*N* H_2SO_4 (the reaction should be between pH 0.5 and 2.0, after the addition of dithiol) and reboil to ensure solution of all salts. Filter into a glass-stoppered test-tube, calibrated at 18 ml (Quickfit and Quartz tubes, 6 in. overall length, B24 sockets are suitable) and dilute to 18 ml. Add 3 ml of dithiol solution and shake well. Loosen the stopper and place tube in a water-bath at a temperature of 90-95° C for a period of 30 minutes. Remove the stopper (if the stopper is not removed

* The quantity of cupferron solution used may be varied according to the concentration of other metals present. The appearance of a white, flocculent precipitate on the surface of the solution, as the reagent is added, indicates an excess of reagent (SMITH[10]).

** The aliquot taken will probably contain an adequate amount of iron, see under Discussion.

References p. 493.

before cooling it will probably seize) and cool the tube and its contents to room temperature. Add 6.5 ml of petroleum ether and extract the dithiol complex by shaking vigorously for three periods, each of 1.5 min. Separate the phases by centrifugation or by allowing to stand overnight. Remove the petroleum ether phase and read the percentage transmission of the solution at 630 mμ against a blank prepared from equivalent quantities of the reagents used.

6. *Standard solutions*

(a) *Molybdenum.* Prepare a series of standards, covering the range 5-15 μg molybdenum as follows. Pipette the required aliquots into 50 ml Kjeldahl flasks; to each add 1 mg of Fe and 4.5 ml of conc. H_2SO_4 and heat to fuming. Add 5 ml of water to each and boil to dissolve the iron. Transfer to 25 ml stoppered cylinders and proceed as described under 4.

(b) *Tungsten.* Prepare a series of standards, covering the range 10-30 μg of tungsten as follows. Pipette the required aliquots into 50 ml Kjeldahl flasks; to each add 0.5 ml of conc. H_2SO_4 and heat to fuming. Add 3 drops of H_3PO_4 (sp. gr. 1.7) and a few ml of water; alternatively, add approx. 0.5 mg of iron to the solution before heating with H_2SO_4. Neutralize with ammonium hydroxide (using phenolphthalein as an internal indicator if iron is not present), boil off excess ammonia, add 1 ml of 10 *N* H_2SO_4 and boil. Proceed as described under 5.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to express their sincere thanks to Mr. H. R. MARSTON, F.R.S., Chief of the Division, for his guidance and encouragement during the development of the method and for his help in the preparation of the manuscript.

SUMMARY

A method is described for the precise estimation of μg quantities of molybdenum and tungsten in plant and animal tissues, etc. Molybdenum and tungsten are separated as the corresponding cupferrates and estimated as their respective dithiol complexes by preferential formation of the molybdenum-dithiol complex in strongly acid solution in the cold, followed by the formation at pH 0.5-2.0 of the tungsten-dithiol complex at 90-95° C.

RÉSUMÉ

Une méthode est proposée pour le dosage précis de microquantités de molybdène et de tungstène dans les tissus végétaux et animaux, etc. Le molybdène et le tungstène sont séparés sous forme de cupferrates et dosés sous forme de complexes dithiol. Le complexe du molybdène se forme le premier en solution fortement acide à froid, le complexe du tungstène se forme au pH 0.5-2.0 à 90-95° C.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine genaue Bestimmungsmethode von μg-Mengen Molybdän und Wolfram in pflanzlichen und tierischen Geweben usw. wurde beschrieben. Molybdän und Wolfram werden als Cupferrate getrennt und als Dithiol-Komplexe bestimmt. Der Molybdän-Komplex bildet sich als erster in der Kälte in stark saurer Lösung, der Wolfram-Komplex entsteht bei pH 0.5-2.0 bei 90-95° C.

References p. 493.

REFERENCES

1 B. Bagshawe and R. J. Truman, *Analyst*, 72 (1947) 189.
2 C. F. Bickford, W. S. Jones and J. S. Keene, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, 37 (1948) 255.
3 N. H. Furman, W. B. Mason and J. S. Pekola, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1325.
4 J. H. Hamence, *Analyst*, 65 (1940) 152.
5 C. C. Miller, *J. Chem. Soc.*, (1941) 792.
6 C. C. Miller, *ibid.*, (1943) 72.
7 C. C. Miller, *Analyst*, 69 (1944) 109.
8 C. C. Miller and A. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, (1940) 1258.
9 C. S. Piper and R. S. Beckwith, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67 (1948) 374.
10 G. F. Smith, *Cupferron and Neocupferron*, G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio (1938).
11 E. J. Vaughan and C. Whalley, *J. Iron and Steel Inst.*, 155 (1947) 535.
12 J. E. Wells and R. Pemberton, *Analyst*, 72 (1947) 185.

Received August 11th, 1952

THE REACTION OF SODIUM ARSENITE WITH SODIUM CHLORITE

by

E. G. BROWN

Research and Development Department, British Enka Ltd., Liverpool (England)

INTRODUCTION

Sodium chlorite was first used as an oxidimetric reagent by JACKSON AND PARSONS[1], using an analytically pure grade of material available in America. They applied it to the determination of sulphites, sulphurous acid and bisulphites. The pioneer work in the field of chlorites had been done by LEVI and his colleagues who elaborate their researches in a series of paper published from 1911 onwards. This work is published in Italian journals which are difficult to obtain and translate in this country, but so far as we can establish, the only purely analytical application of their work is in the determination of potassium permanganate with calcium chlorite[2]. The only other analytical paper published is that of YNTEMA AND FLEMING[3], who were able to determine potassium iodide by oxidation to potassium iodate with sodium chlorite solution in a buffered acetic acid medium. TOMIČEK AND FILOPOVIČ[4], however, do not consider that sodium chlorite is suitable as a volumetric oxidising agent; they give no details of their investigations. We have investigated two problems affecting the use of sodium chlorite in analysis; one, standardisation of the reagent and two, determination of sodium arsenite solution

STANDARDISATION OF SODIUM CHLORITE SOLUTION

Sodium chlorite is determined and standardised by the addition of potassium iodide and liberation of iodine with acid, the iodine being titrated with sodium thiosulphate solution

$$ClO_2^- + 4H^+ + 4I^- \rightarrow 2I_2 + Cl^- + 2H_2O$$

This method was originally used by BRAY[5], utilising dilute sulphuric acid. Subsequent workers, *e.g.* JACKSON AND PARSONS[1], YNTEMA AND FLEMING[3] use acetic acid, SCHULEK AND ENDRŐI[6] phosphoric acid.

JACKSON AND PARSONS[1] titrate the liberated iodine immediately after addition of chlorite to a potassium iodide-acetic acid mixture but KOLTHOFF AND SANDELL[7]

References p. 500.

state that the reaction between chlorite ion and acetic acid is slow and recommend sulphuric acid and immediate titration. BRAY[5] allowed the reaction to proceed 3 minutes before titration; SCHULEK AND ENDROÏ[6] allow 5 minutes.

Our investigations show that precise results may be obtained with all three methods and results are identical. In the case of acetic acid, however, it is essential to leave 5 minutes before titration, confirming the observation of KOLTHOFF AND SANDELL[7]. If sulphuric or phosphoric acid is used, the liberated iodine may be titrated immediately (Table I). In all cases it is essential to add initially potassium iodide solution to the chlorite, followed by the acid; if acid is added first, low figures are obtained in all cases, due to formation of chlorine dioxide. Alternatively, the chlorite may be run into the iodide-acid mixture.

TABLE I

EFFECT OF ACID TYPE AND TIME ON SODIUM CHLORITE STANDARDISATION

All results given as ml 0.1 N $Na_2S_2O_3$ equivalent to 20 ml sodium chlorite solution.

Condition of titration	Titration ml
A. 15 ml 30% v/v acetic acid. Final concentration of acid 0.77 N.	
Immediate titration	20.36
5 minutes in dark	20.49
	20.49
10 minutes in dark	20.49
15 minutes in dark	20.49
Acid added first	20.30
	20.25
B. 30 ml 2 N sulphuric acid. Final concentration of acid 0.60 N.	
Immediate titration	20.49
	20.49
C. 2 ml 25% v/v phosphoric acid. Final concentration of acid 0.23 N.	
Immediate titration	20.48
5 minutes in dark	20.48
	20.49

DETERMINATION OF SODIUM ARSENITE

Opinions as to whether sodium chlorite reacts with sodium arsenite in aqueous solution are somewhat contradictory. According to BRAY[5], arsenite reacts slowly with chlorite if the solution is saturated with carbon dioxide but the reaction is not quantitative. KOLTHOFF[8] states that the reaction between arsenite and chlorite is very slow, in alkali bicarbonate medium.

AZNÁREZ AND VINÁDE,[9,10] however, determine sodium chlorite (in admixture with sodium hypochlorite) by titration with arsenious oxide containing caustic soda. SCHULEK AND ENDROÏ find a slow reaction between arsenious oxide and

References p. 500.

chlorite; usually, however, methods for the determination of admixtures of chlorite and hypochlorite are based on the assumption that chlorite and sodium arsenite do not react, *e.g.* FOERSTER AND DOLCH[11], WHITE[12].

We were able to confirm the extremely slow reaction of arsenite and chlorite in sodium bicarbonate solution. The use of hot solutions (50° C and boiling) did not speed up the reaction, neither did the use of potassium bromide, as used by KOLTHOFF AND STENGER[13] for titrations with sodium hypochlorite. We were not able to confirm the work of AZNÁREZ AND VINÁDE on the quantitative reaction of arsenite and chlorite in sodium hydroxide solution, using the available abstract of their work. Reaction between a solution of sodium chlorite containing sodium hydroxide and sodium arsenite appeared negligible at room temperature. Attempts were made to react sodium arsenite and sodium chlorite together in a buffered acetic acid medium (pH 5.1), on the analogy of the iodide oxidation[3], as sodium chlorite is a stronger oxidising agent in slightly acid solutions than in alkaline media. Reaction was however very small. Sodium chlorite and sodium arsenite however do react quantitatively at room temperature in sodium bicarbonate solution, if osmic acid is used as a catalyst — Table II.

$$2AsO_3^{-3} + ClO_2^- \rightarrow 2AsO_4^{-3} + Cl^-.$$

TABLE II

TITRATION OF SODIUM CHLORITE WITH SODIUM ARSENITE, OSMIC ACID AS CATALYST

ml 0.1*N*$NaClO_2$ solution	ml 0.1*N*As_2O_3 solution
5.08	5.09
5.08	5.09
10.15	10.11
10.15	10.16
10.15	10.18
10.15	10.15
20.49	20.46
20.49	20.47
20.49	20.47
20.44	20.44

The pH of the sodium chlorite solution was initially 10.1-10.2 and this was reduced to pH 8.2 by the addition of 1 g of sodium bicarbonate. If bicarbonate is not present, chlorine dioxide is liberated on titrating sodium chlorite with sodium arsenite in the presence of osmic acid.

The reaction was effected by the addition of a slight excess (0.5-1.0 ml) of sodium arsenite solution to the bicarbonate buffered chlorite solution and back titration of the excess arsenite with standard iodine solution, using starch as indicator. In the absence of suitable redox indicators for the reaction, it was not possible to titrate with sodium chlorite solution into arsenite, as determination of excess of oxidising agent by adding potassium iodide and acid and subsequent

References p. 500.

titration with thiosulphate was not possible, due to the liberation of iodine by arsenate in acid solution. It is possible however to detect the end-point of the first reaction (slight excess of sodium arsenite) by the use of osmic acid as combined catalyst and indicator. Osmic acid was originally recommended by SZEBELLÉDY AND MADIS[14, 15] for arsenite/bromate titrations in acid solution, usually titrating to the disappearance of the blue reduction colour given by osmium tetroxide in acid arsenite solution. It is also possible to titrate to the first appearance of the grey-blue colour and this procedure was used in the present investigation. Some practice is needed to detect the end-point; it is essential to titrate very slowly and allow about half a minute to elapse between each addition of titrant; the use of a comparison solution is also essential. It is possible to compare the two solutions in NESSLER glasses. If the titration is done in the opposite direction, *i.e.*, titration of arsenite with chlorite, the initial deep-blue colour fades on addition of chlorite but a faint blue colour persists after the equivalence point and a large excess of oxidant does not dispel it.

It should be noted that if the sodium chlorite is impure and contains substantial amounts of sodium chlorate a positive error will be introduced on titration with chlorite. Alkali chlorate solutions are activated by osmium tetroxide and give up their oxygen rapidly with reduction to chloride[17, 18]. This principle has been utilised in the determination of chlorate with sodium arsenite[19, 20]. The chlorite used should thus be chlorate-free if used in titrations with sodium arsenite.

Several indicators were used to try to detect the end-point of the arsenite/chlorite reaction but none gave any indication thereof. The indicators tried included methylene blue, quinoline yellow, tartrazine and Bordeaux. Several dyes such as methyl violet, methyl green and malachite green are bleached by sodium chlorite in bicarbonate solution but the action is much too slow for analytical purposes.

Potentiometric detection of the end-point of the chlorite arsenite reaction is possible but only in the titration of sodium chlorite with sodium arsenite. A steady potential is only developed slowly in the presence of excess chlorite containing bicarbonate; the potential jump at the end-point is about 60-70 millivolts, and in the presence of excess arsenite, a steady potential is quickly attained. On titrating sodium arsenite with sodium chlorite, there is a slow rise in potential but the end-point is not shown by any potential jump. The equivalence point in the first titration corresponds to that obtained by chemical titration. A saturated calomel-platinum electrode system was used and the titrations performed on a Mullard — B. T. L. Potentiometric Titration Apparatus. The normal redox potential of sodium chlorite at the above pH (8.2) was measured and found to be 0.65 volt at 25° C. This agrees quite well with previous investigators[16], who found 0.66 volt at pH 9 and 0.79 volt at pH 4 for a $\frac{1}{11}$ *M* solution of sodium chlorite.

References p. 500.

EXPERIMENTAL

Solutions and reagents

Sodium chlorite:

Sodium chlorite was obtained from Brown and Forth Ltd., Manchester, England and was of the following composition (Manufacturer's average analysis). It is of European origin.

sodium chlorite	85 %
sodium chlorate	NIL
free Na_2O, expressed as sodium carbonate	1.88 %
sodium chloride	0.9 %
water	11.74 %
undetermined residue	0.48 %

A normal solution of sodium chlorite is equivalent to a quarter of the molecular weight, in accordance with the equation

$$ClO_2^- + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O + Cl^-$$

Obtain an approximately 0.1*N* strength solution by dissolving 5.32 g of chlorite in 2 litres of boiled-out cold distilled water. Store in an amber bottle away from daylight. The pH of this solution is 10.1-10.2, measured against the glass, calomel electrode system.

Standardise the solution as given under. This solution preserves its titre indefinitely; this stability of alkaline sodium chlorite solutions has been shown by other investigators[3, 16].

Sodium arsenite:

Prepare an 0,1*N* solution in the usual way, using *N* sulphuric acid to neutralise the sodium hydroxide solution of arsenious oxide. Use as a neutral solution (pH 6.5).

Sodium thiosulphate:

Prepare an 0.1*N* solution in the usual way. Standardise against the decinormal iodine.

Iodine:

Prepare an 0.1*N* solution in the usual way. Standardise against the sodium arsenite solution.

Potassium iodide solution:

15 % w/v ANALAR. Preserve in an amber bottle away from sunlight.

References p. 500.

Acetic acid solution:

30 % w/v ANALAR.

Osmium tetroxide solution:

1 % w/v and 0.25 % w/v B.D.H.

Starch solution:

1 % w/v, containing 3 g potassium iodide per 100 ml.

Sodium bicarbonate:

ANALAR.

Standardisation of sodium chlorite

Add 15 ml potassium iodide solution and 50 ml distilled water to 25 ml sodium chlorite solution, then 15 ml acetic acid. Leave in a stoppered flask in the dark for five minutes. Titrate the liberated iodine with 0.1*N* sodium thiosulphate solution, adding 2 ml of starch near the end-point.

Reaction of sodium chlorite and sodium arsenite

To 25 ml of sodium chlorite solution and 20 ml distilled water add 1 g of sodium bicarbonate and 1 drop of 0.25 % osmic acid. Add a slight excess of 0.1*N* sodium arsenite solution and back-titrate with 0.1*N* iodine solution, using starch as indicator. Perform an indicator blank under similar conditions.

Osmic acid as combined indicator and catalyst

To 25 ml of sodium chlorite solution add 1 g of sodium bicarbonate and 0.4-0.5 ml of 1 % osmic acid. Titrate very slowly with 0.1*N* sodium arsenite solution, allowing 30 seconds to elapse after each drop of titrant near the equivalence point. Titrate to the first faint bluish-grey colour to appear in the solution, as matched against a comparison solution.

Measurement of redox potential

Determine the titre of 25 ml of sodium chlorite solution against 0.1*N* sodium arsenite solution, in the presence of 1 g of sodium bicarbonate and a total dilution of 150 ml. Add exactly half of the volume of sodium arsenite required to another 25 ml of chlorite and measure the potential of this solution, using a Mullard Potentiometer checked against a standard Weston cell and saturated calomel and bright platinum electrodes. Maintain all solutions at 25° C during these measurements. Relate the potential obtained to that of the hydrogen electrode, using the value 0.24 v for the saturated calomel electrode at 25° C.

It is intended to study further the analytical uses of sodium chlorite as a volumetric oxidising agent.

References p. 500.

ACKNOWLEDGEMENT

Thanks are due to the Directors of British Enka Ltd., for permission to publish this paper.

SUMMARY

Existing procedures for the standardisation of sodium chlorite solutions are critically examined and a suitable method detailed. The reaction between sodium chlorite and sodium arsenite solutions is discussed; reaction is quantitative in the presence of sodium bicarbonate and osmic acid as catalyst.

RÉSUMÉ

L'auteur fait une revue critique des méthodes existantes pour titrer les solutions de chlorite de sodium. Il propose une méthode convenable. La réaction entre le chlorite de sodium et l'arsénite est discutée. Cette réaction est quantitative en présence de bicarbonate de sodium et d'acide osmique comme catalyseur.

ZUSAMMENFASSUNG

Die bekannten Verfahren zum Titrieren von Natriumchloritlösungen werden kritisch geprüft und ein geeignetes Verfahren wird vorgeschlagen. Die Reaktion zwischen Natriumchlorit und Natriumarsenit wird erörtert; sie verläuft in Gegenwart von Natriumbikarbonat und Osmiumsäure als Katalysator quantitativ.

REFERENCES

1 D. T. Jackson and J. L. Parsons, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 14.
2 G. R. Levi and D. Ghiron, *Atti accad. Lincei.*, 11 (1930) 1005.
3 L. F. Yntema and T. Fleming, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 375.
4 O. Tomíček and P. Filopovič, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 10 (1938) 427.
5 W. Bray, *Z. Phys. Chem.*, 54 (1905) 576.
6 E. Schulek and P. Endroï, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 368.
7 I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Macmillan and Co. Ltd., London, 1950, p. 627.
8 I. M. Kolthoff, *Rec. trav. chim.*, 41 (1922) 742.
9 J. I. Aznárez and J. V. Vinàde, *Anales real. soc. españ. fís. y quím.*, 43 (1947) 311.
10 —, *Ibid.*, 45B (1949) 397.
11 F. Foerster and P. Dolch, *Z. Elektrochem.*, 23 (1917) 138.
12 J. F. White, *Am. Dyestuff Reptr*, 31 (1947) 481.
13 I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7 (1935) 79.
14 L. Szebellédy and V. Madis, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, 1 (1937) 226.
15 L. Szebellédy and V. Madis, *Magyar Gyógyszerésztud Társaság Értesitöje*, 13 (1937) 81; *C.A.* 31 (1937) 2125.
16 M. C. Taylor, J. F. White, G. P. Vincent and G. L. Cunningham, *Ind. Eng. Chem.*, 32 (1940) 899.
17 K. A. Hofmann, *Ber.*, 45 (1912) 3329.
18 K. A. Hofmann, O. Ehrhart and O. Schneider, *Ber.*, 46 (1913) 1657.
19 K. Glen, *Z. anal. Chem.*, 95 (1933) 385.
20 H. Vogels. *15me Congr. chim. ind.* (Bruxelles Sept. 1935) (1936) 1062.

Received August 21st, 1952

ALCOHOL CONTENT OF SEVERAL TRIPLE-ACETATE SALTS OF SODIUM

by

L. B. ROGERS* AND G. P. HAIGHT, Jr.**
Department of Chemistry, Stanford University, California (U.S.A.)

INTRODUCTION

Insoluble triple acetates, containing sodium, uranyl, and one of a number of different divalent metal ions have long been used for the detection and the determination of sodium [1,2,3,4]. The formulae of the compounds obtained from aqueous solutions corresponds to $NaM^{II}(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9$. 6 to 6.5 H_2O, where the divalent ion, M^{II}, may be magnesium, nickel, cobalt, zinc, iron, manganese, copper, cadmium, or mercury[5]. Sensitivity of the reagent is increased by precipitation from alcoholic solutions [2,3] but there is considerable doubt as to the extent of alcohol for the water in the compound [2,6,7]. The present paper demonstrates the variable nature of this substitution in magnesium, zinc, nickel, and copper salts. The effect of substituting methyl and propyl alcohols, respectively, for ethyl alcohol is also shown.

EXPERIMENTAL

Preparation of reagents and precipitates. All solutions were prepared from reagent grade chemicals and distilled water. Solutions of the double-acetate reagents were made in the usual way by saturating the dilute acetic at about 55° C with a given divalent metal acetate and uranyl acetate, cooling to room temperature and then adding alcohol. One day later, the undissolved salts were filtered off and the resulting solutions used immediately for precipitating the triple salt. Precipitation, washing, and drying of the triple salts followed established procedures. Unless otherwise stated, the precipitates were washed with the same (chemically) alcohol as that used in the double-acetate reagent.

Analytical procedures. Analyses were made for uranium by precipitation as

* Present address: Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, Massachusetts.
** Present address: Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence, Kansas.

References p. 506.

ammonium diuranate followed by ignition to U_3O_8; for magnesium and zinc, by precipitation with 8-hydroxyquinoline; for copper, by electrolysis; for nickel, by precipitation with dimethylglyoxime; for sodium, by weighing sodium sulfate; for water, by titration with Karl Fischer reagent; and alcohol, by oxidation with excess standard potassium dichromate in sulfuric acid followed by back-titration with a standard solution of ferrous sulfate. The procedure for *n*-propyl alcohol did not involve stoichiometric oxidation of alcohol, so it was performed under carefully calibrated conditions.

Analyses for uranium, sodium and the divalent ion were made on one sample, whereas separate samples were required for water and for alcohol. Each of the preceding analyses was generally performed in triplicate.

RESULTS

Effect of the alcoholic wash solution. In procedures for the quantitative determination of sodium, the triple salt precipitated from an aqueous or an ethanolic solution is washed with ethyl alcohol or with ethyl alcohol saturated with the triple salt. Thus, in the present investigation, when the magnesium salt prepared according to CALEY AND FOULK[1] was washed in the usual way, direct determination of water gave 7.68% water and agreed well with the 7.77% required by their formula of 6.5 moles of water. Washing the precipitate with moderately different amounts of ethyl alcohol produced no major effect on the composition of the precipitate. Furthermore, no alcohol could be detected in the solid after it had been dried.

On the other hand, when the precipitate was washed with methyl alcohol, results were obtained similar to those in Table I which indicate that methyl alcohol preferentially leaches uranium from the precipitate and, in addition, replaces some of the water. Actually, the alcohol content was probably even greater before the salt was dried.

Effect of divalent cations in reagents containing 50% ethyl alcohol. In view of the fact that the alcoholic magnesium reagent proposed by KAHANE[3] was known to contain close to 1.5 moles of alcohol per mole of salt [2,6], it seemed

TABLE I

EFFECT OF WASHING WITH METHYL ALCOHOL ON THE COMPOSITION OF THE CALEY AND FOULK MAGNESIUM TRIPLE ACETATE

Constituent	Normal Wash	Wash with Methyl Alcohol	
	Percentage	Percentage	Average Mole Ratio
U	47.42	46.70	3.0
Mg	1.61	1.76	1.1
Na	1.53	1.60	1.1
H_2O	7.77	5.76	4.9
CH_3OH	0.00	1.28	0.6

References p. 506.

desirable to repeat the preparation and the analysis. The results calculated for a precipitate containing 1.5 moles of ethyl alcohol and 5.0 moles of water agreed well with the experimental data: alcohol — 4.39% found, 4.46% calc; water — 5.81% found, 5.82% calc.

CALEY AND ROGERS[2] found that the corresponding copper salt contained only 4.05% alcohol instead of the 4.35% required by an analogous formula. However, they did not analyze for water directly but determined it by difference. When an attempt was made to repeat their analyses on a sample of the salt which had stood for a year, 40% of the original alcohol appeared to have been lost on standing, since the sample contained only 2.36% alcohol. Analysis for water gave 5.21% water corresponding to 4.5 moles in the precipitate before adding a correction of one-half mole of water for each mole of copper present. Thus, the final result corresponded to 5.0 moles of water and indicates that a loss of water did not accompany that of alcohol. However, when a new preparation was analyzed, the results indicated that very close to 1.4 molecules of ethyl alcohol and 5 of water are, as originally reported[2], present in the formula of the freshly prepared precipitate.

A nickel-containing reagent was prepared from 30 g nickel acetate, 16 g uranyl acetate dihydrate, 36 ml of glacial acetic acid, and 250 ml 95% ethyl alcohol in a total volume of 500 ml. A 25 ml portion of this reagent was used to precipitate 50 mg of sodium, the resulting salt being washed with ethyl alcohol and dried at 40° C. The results on two identical preparations are listed in Table II. The results for the two preparations agree moderately well, and they indicate that substitution of nickel for copper produced a salt containing a significantly lower percentage of alcohol.

The corresponding zinc salt was prepared by precipitation from a reagent solution containing 30 g of uranyl acetate dihydrate, 36 g glacial acetic acid, 40 g of zinc acetate, and 260 ml of 95% ethyl alcohol in a total of 520 ml of solution. A 100 ml portion of reagent was used to precipitate 50 mg of sodium in preparation A, and 150 ml of reagent for the same amount of sodium in preparation B. Both preparations were washed with a small quantity of ethanol followed by a single

TABLE II

COMPOSITION OF THE TRIPLE SALT PRECIPITATED FROM A NICKEL REAGENT CONTAINING 50% ETHYL ALCOHOL

Constituent	Percentage Preparation		Average Mole Ratio
	A	B	
U	45.56	45.76	3.0
Ni	3.74	3.73	1.0
C_2H_5OH	3.75	3.58	1.25
H_2O	5.75	no. anal.	5.0

References p. 506.

washing of ethyl ether, and then dried for a few minutes at 40° C. The analyses given in Table III indicate that the percentages of both alcohol and water differ from those found for other ethanolic triple salts. The differences in the compositions of the preparations may be significant although those for duplicates in the case of nickel were nearly as large. It was interesting to note that precipitation of both the nickel and zinc triple salts appeared to be sufficiently complete for quantitative purposes.

TABLE III

COMPOSITION OF THE TRIPLE SALT PRECIPITATED FROM A ZINC REAGENT CONTAINING 50% ETHYL ALCOHOL

Constituent	Percentage		Mole Ratio	
	A	B	A	B
U	45.06	45.35	3.0	3.0
Zn	4.17	4.19	1.0	1.0
C_2H_5OH	5.09	4.77	1.75	1.70
H_2O	4.97	no. anal.	4.4	no. anal.

Effect of concentration of ethyl alcohol in the reagent and in the final solution. In view of the fact that changes in the volume of the reagent had shown small but not definitely significant changes in the composition of the salt, an effort was made to examine this factor more thoroughly, using the magnesium reagent for which the most information was available. A reagent containing roughly 10% alcohol was prepared from 220 g magnesium acetate; 41 g uranyl acetate dihydrate; 60 g of glacial acetic acid, and 100 ml of 95% ethyl alcohol per litre. In one case, a 150 ml portion of reagent was used to precipitate 50 mg of sodium; in the second, 300 ml. The resulting precipitates were washed with ethyl alcohol and dried for a few minutes at 40° C. The results in Table IV demonstrate quite clearly that there is a definite difference in composition with changes in volume of reagent. A comparison of the compositions of KAHANE's precipitate from 50% ethyl alcohol and that from 10% ethyl alcohol, using essentially the same volumes of reagent, also shows that there is a definite difference. Strangely enough, the use of smaller volumes of reagent appears to have greater effect on the amount of alcohol in the salt than the changes in the concentration of alcohol in the reagent itself.

TABLE IV

EFFECT OF VOLUME OF A REAGENT CONTAINING 10% ETHYL ALCOHOL ON THE COMPOSITION OF THE PRECIPITATE FORMED WITH 50 mg OF SODIUM

Constituent	Preparation	
	150 ml Reagent	300 ml Reagent
U	46.01%	46.85%
Mg	1.63%	1.69%
Na	1.51%	no. anal.
C_2H_5OH	5.08%	3.51%
H_2O	5.27%	6.06%

References p. 506.

Effect of substituting methyl alcohol for ethyl alcohol. Once again, the magnesium salt was selected because the most information was available about it. The reagent containing methyl alcohol was prepared exactly the same way at KAHANE's except that methyl alcohol was substituted for ethyl. The precipitate was washed with methyl alcohol and dried at 40° C. The analytical results (46.85% U; 1.69% Mg; 1.58% Na; 1.47% CH_3OH; and 5.96% H_2O) are very similar to those obtained by washing with methyl alcohol the salt precipitaded from aqueous solution. However, the ratio of uranium to magnesium to sodium is closer to 3:1:1 for the precipitate from the 50% methyl alcohol.

Other representative salts were examined briefly as follows: the copper salt was prepared according to CALEY AND ROGERS[2] substituting methyl for ethyl alcohol in the reagent and in the wash solution. The salt was dried at 40° C. The washings were somewhat blue indicating a loss of copper, and the analyses verified this observation by showing a mole ratio of 3.0 U; 0.88 Cu; 1.1 CH_3OH; 4.7 H_2O. The comparable zinc salt was prepared from a reagent containing 35 g uranyl acetate dihydrate, 70 g zinc acetate, 36 ml glacial acetic acid, 250 ml methyl alcohol and water to 500 ml. Once again, a leaching of the divalent ion took place as shown by the analysis: 46.35% U; 3.88% Zn; 0.63% CH_3OH; 6.60% H_2O which corresponds to mole proportions of 3.0:0.92:0.35:5.65.

Effect of substituting n-*propyl alcohol for ethyl alcohol.* Kahane's reagent was made up, substituting *n*-propyl alcohol for ethyl alcohol. The resulting triple salt was washed with *n*-propyl alcohol (and ether) before being dried briefly at 40° C. It was observed that precipitation took place very slowly and was only about 80% complete in the time usually required for a complete precipitation with Kahane's reagent. The analytical results were as follows: 46.98% U; 1.62% Mg; 3.57% C_3H_7OH; 5.23% H_2O, corresponding to mole proportions of 3.0:1.0:0.9:4.4. It is interesting to note that the larger molecule of propyl alcohol is present in a smaller mole ratio than methyl or ethyl. Thus, the difference in composition resulting from changing from one alcohol to another appears to be greater in this case than with methyl alcohol.

DISCUSSION

Direct analyses for water in magnesium salts formed in aqueous solution seemed to yield triple salts containing 6.5 molecules of water per mole of salt. When ethyl alcohol is used as a wash liquid it does not appear to effect the composition of the salts, whereas methyl alcohol not only removes and/or replaces water of hydration but also alters the mole ratios of the metallic ions.

Precipitation from solutions containing ethyl alcohol renders the procedures more sensitive to sodium and seems not to effect the ratio of metal ions to an appreciable extent. A certain amount of alcohol, however, enters the compound in variable quantities, the exact amount depending upon the volume of the reagent.

References p. 506.

In freshly prepared material the moles of water plus the moles of alcohol total approximately 6.0 to 6.5 moles in the salts of magnesium, zinc, copper and nickel.

Precipitation from reagents containing methyl alcohol yielded erratic results for the composition of the salt. In view of the fact that the composition appeared to be changed by washing with methyl alcohol, it might have been expedient to precipitate the salt from solutions containing methyl alcohol and then to wash with ethyl alcohol instead of methyl alcohol. However, this was not attempted because differentiation of the alcohols in the resulting precipitate would have been extremely difficult.

Use of propyl alcohol diminished the sensitivity of the magnesium toward sodium. The alcohol entered the salt but in amounts significantly smaller than in the case of ethyl alcohol and in the one case that was studied, slightly smaller than with methyl alcohol.

From the representative preparations that have been made, it appears that alcoholic reagents must be used with the greatest of care in making analyses for sodium because the alcohol content is sufficiently variable to give significant errors in the analysis.

SUMMARY

Alcoholic reagents for the precipitation of sodium as a triple acetate produced salts containing appreciable amount of alcohol. The amount depended upon the divalent ion (other than uranyl) and the alcohol present, as well as upon the percentage of alcohol in the reagent. The composition of the salt sometimes varied with the ratio of the volumes of reagent and sample. Extreme caution must therefore be exercised in using alcoholic reagents for quantitative determinations of sodium.

RÉSUMÉ

Le sel obtenu par précipitation du sodium comme acétate triple, en solution alcoolique, renferme passablement d'alcool. La teneur en alcool dépend de l'ion bivalent (autre que l'uranyle) et de l'alcool présents, et, également, du pourcentage en alcool du réactif. La composition du sel obtenu varie parfois avec le rapport des volumes du réactif et de l'échantillon. Il faut donc faire très attention lorsqu'on utilise des réactifs alcooliques pour les dosages du sodium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Salze, welche man erhält, wenn man Natrium als dreifaches Acetat in alkoholischer Lösung fällt, enthalten ziemlich viel Alkohol. Der Alkoholgehalt hängt vom zweiwertigen Ion (verschieden von Uranyl) und vom Alkohol, sowie auch vom Alkoholgehalt des Reagens ab. Die Zusammensetzung des Salzes variiert manchmal mit dem Volumverhältnis Reagens: Probe. Bei der Verwendung von Alkoholischen Reagentien zu quantitativen Natriumbestimmungen ist deshalb grösste Vorsicht geboten.

REFERENCES

1 E. R. CALEY AND C. W. FOULK, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 1664.
2 E. R. CALEY AND L. B. ROGERS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 32.
3 E. KAHANE, *Bull. soc. chim.*, 47 (1930) 382.
4 I. M. KOLTHOFF AND H. H. BARBER, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 1625.
5 E. R. CALEY AND W. O. BAKER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 604.
6 N. SCHOORL, *Rec. trav. Chim*, 59 (1940) 305.
7 S. MIHOLIC, *Rad. Jugoslav. Akad.*, 271 (1948) 41; through *C. A.*, 44 (1950) 9850.

Received August 21st, 1952

EINE NEUE METHODE ZUR MASSANALYTISCHEN BESTIMMUNG VON NITRATEN

von

F. FEIGL UND A. SCHAEFFER

Laboratorio da Produçao Mineral do Ministerio da Agricultura
Laboratorio de Quimica Analyt. da Escola Tecnica do Exercito,
Rio de Janeiro (Brasil)

Von QUARTAROLI[1] ist eine quantitative Bestimmungsmethode für Nitrate beschrieben worden, die darauf beruht, dass das bei Erhitzung von Alkalinitrat mit Ameisensäure, gemäss:

$$2\,NaNO_3 + 6\,HCOOH \rightarrow 2\,HCOONa + N_2O + 4\,CO_2 + 5\,H_2O \quad (1)$$

gebildete Stickoxydul aufgefangen und gemessen wird. Das Verfahren ist von MOLINARI[2] als ungenau abgelehnt worden und scheint keine grössere Beachtung gefunden zu haben.

Von anderen Gesichtspunkten ausgehend, überprüften wir das Verfahren von QUARTAROLI und fanden folgendes: selbst bei zweimaligem Abdampfen von Alkalinitrat mit 85 %iger Ameisensäure auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Rückstand, in welchem mit der Diphenylamin Reaktion noch Nitrat nachweisbar ist. Ausserdem beobachteten wir, dass zu Beginn der Gasentwicklung, die bei Wasserbadtemperatur fast sofort einsetzt, nicht nur farbloses Stickoxydul entsteht, sondern auch höhere, an der rotbraunen Farbe und dem positiven Ausfall der Reaktion mit Jodkali-Stärke Papier, erkennbare Stickoxyde.

Unter der Annahme, dass neben Stickoxydul etwas Stickoxyd entsteht, das mit dem Sauerstoff der Luft rotbraunes Stickstoffdioxyd bildet, hätten wir folgende Nebenreaktion:

$$2\,NaNO_3 + 5\,HCOOH \rightarrow 2\,HCOONa + 2\,NO + 3\,CO_2 + 4\,H_2O \quad (2)$$

Es ist auch in Betracht zu ziehen, dass bei der Reduktion von Nitrat zunächst Nitrit entsteht, aus welchem die Ameisensäure salpetrige Säure in Freiheit setzt; dies würde mit der Entwicklung farbiger Gase bei Beginn der Umsetzung in Übereinstimmung stehen.

Obwohl die Umsetzung zwischen Nitraten und Ameisensäure bei Siedetemperatur nicht quantitativ und stöchiometrisch eindeutig ist, so erschien es aussichtsreich, durch zusätzliche Massnahmen zu einer analytischen Verwertung zu gelangen.

Literatur S. 511.

Bekanntlich zerfällt Alkaliformiat bei höheren Temperaturen (290-360°) quantitativ nach:

$$2\ HCOONa \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2\ H^{\circ} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (3)$$

und der dabei gebildete nascente Wasserstoff kann energische Reduktionswirkungen ausüben. Dies ist zuerst von VOURNASOS[3] gezeigt worden, der darauf eine quantitative Reduktion von Arsenverbindungen, selbst von Arsensulfiden, zu Arsenwasserstoff begründet hat*.

Es durfte daher erwartet werden, dass Abdampfen von Alkalinitrat mit Ameisensäure und Erhitzen des aus Alkaliformiat und unverändertem Nitrat bestehenden Rückstandes auf die Zersetzungstemperatur des Formiates zur völligen Zersetzung des Nitrats führen werde. Dies ist jedoch nur teilweise der Fall, da auch bei längerem Erhitzen auf 360° der Rückstand noch eine deutliche, wenn auch schwächere, Diphenylaminreaktion zeigt. Eine vollständige Zersetzung erfolgt erst bei weiterer Steigerung der Temperatur auf ca. 550°, das ist bei einer Temperatur, bei welcher das nach 3 gebildete Oxalat gemäss:

$$Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2CO_3 + CO \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (4)$$

zerfällt. Offenbar bewirkt das nach 4 gebildete Kohlenoxyd eine Reduktion des bei der Zersetzungstemperatur geschmolzenen Nitrates gemäss:

$$2\ NaNO_3 + 4\ CO \rightarrow Na_2CO_3 + N_2O + 3\ CO_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (5)$$

In der Tat konnten wir feststellen, dass nach Erhitzung eines Gemisches von Alkalinitrat mit der 4-5 fachen Menge Alkalioxalat auf ca. 550° lediglich Karbonate hinterbleiben; nach Auflösung des Produktes in Wasser konnte mit der Diphenylaminreaktion kein Nitrat nachgewiesen werden. Alkalinitrite verhalten sich wie Nitraten.

Auch durch Erhitzen mit Calciumoxalat gelingt die Überführung von Alkalinitrat in Karbonat, wenn für einen möglichst innigen Kontakt durch Lösen des Nitrats in einigen Tropfen Wasser gesorgt wird.

Nach dem oben gesagten kann man Alkalinitrate oder Nitrite durch Abdampfen mit konz. Ameisensäure und Erhitzen des Rückstandes auf ca. 550° quantitativ in Karbonate überführen, deren Titration mit Säure eine einfache und genaue quantitative Nitratbestimmung gestattet, die keinerlei Apparatur erfordert.

Alkalisulfate bleiben bei der vorstehend beschriebenen Behandlung unverändert; hingegen werden Alkalichloride bis zu 10 % in Carbonate übergeführt. Das Gleiche gilt von Chloraten, Perchloraten, Bromiden und Jodiden.

Um die Beeinträchtigung durch Chloride auszuschalten, stellten wir zahlreiche Versuche an, wie z.B. das Erhitzen mit Salzen der Ameisensäure mit flüchtigen

* Nach unseren Versuchen wird bei Erhitzung eines trockenen Gemisches von Alkalinitrat und Alkaliformiat Ammoniak gebildet, doch ist diese Reduktion nicht quantitativ. Nach VOURNASOS *(loc. cit.)* werden Antimonoxyde durch geschmolzenes Natriumformiat zu elementarem Antimon reduziert. Das Gleiche stellten wir bei Zinnoxyd fest und ist wohl auch bei anderen leicht reduzierbaren Metalloxyden zu erwarten.

Literatur S. 511.

Basen, wie Ammonformiat, Pyridinformiat, etc. Der Erfolg war, dass der Angriff des Chlorids wohl verringert, aber nicht ganz verhindert wird.

Nicht beeinflusst wird die Nitratbestimmung durch Chloride bei dem Erhitzen mit Alkalioxalat unter den oben angegebenen Bedingungen. In diesem Falle bildet sich jedoch Karbonat nicht nur aus dem Nitrat, sondern auch aus dem Oxalat, sodass die zur Titration notwendige Säuremenge so gross wird, dass die Genauigkeit der Methode darunter leidet.

Ausfällung des Chlorions mit Silbersulfat führt, unter den im praktischen Teil angeführten Bedingungen zum Ziele.

PRAKTISCHER TEIL

a. *Quantitative Bestimmung des Nitrations in Alkalinitraten*

0.2-0.3 g (auch mehr) des trocknen Nitrats versetzt man in einer mit Uhrglas bedeckten Platin- oder Quarzschale mit 85-90 %iger Ameisensäure* im Verhältnis von ca. 2 ml für je 0.1 g Nitrat. Nun erhitzt man auf dem Wasserbade bis die sofort einsetzende Gasentwicklung aufgehört hat, spült das Uhrglas mit Wasser ab und verdampft auf dem Wasser- oder Luftbade zur Trockne. Man stellt dann die wieder mit Uhrglas bedeckte Schale in eine auf 100-120° vorgeheizte Muffel und erhöht die Temperatur allmählich bis auf ca. 550° schliesslich erhitzt man noch die Schale vorsichtig über freier Flamme bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, lässt erkalten, spült das Uhrglas mit Wasser in die Schale ab und bringt den ganzen Inhalt quantitativ in das Titriergefäss.

Nach Zusatz von 1-2 Tropfen Methylorangelösung wird mit $N/10$ oder $N/20$ Salzsäure titriert. Um genaueste Resultate zu erhalten, empfiehlt es sich den Inhalt des Titriergefässes bei beginnendem Umschlag zum Sieden zu erhitzen, abzukühlen und dann zu Ende zu titrieren. Man vermeidet so die bei Gegenwart von mehr Kohlensäure entstehende Mischfarbe.

Steht eine Muffel für höhere Temperaturen nicht zur Verfügung, dann erhitzt man nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade zunächst im Trockenschrank auf 200-250° und dann vorsichtig auf dem Asbestnetz und schliesslich über freier Flamme bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist.

Die Analyse eines Kaliumnitrats p. anal. ergab folgende Werte:

angew. g KNO_3	gef. g KNO_3	% KNO_3
0.2612	0.2608	99.85
0.2510	0.2507	99.88
0.2000	0.2000	100.00
0.3013	0.3005	99.82
0.3028	0.3022	99.83
0.3061	0.3056	99.84
0.2240	0.2239	99.95
0.2429	0.2426	99.88
	Mittel	99.88 %

* Nach Befunden von Herrn Dr. A. CALDAS (Rio de Janeiro) ist die Verwendung von höchst konzentrierter Ameisensäure wesentlich.

Literatur S. 511.

Alkalinitrite werden in der gleichen Weise bestimmt.

b. *Bei Gegenwart von Chlorid* bestimmt man zunächst titrimetrisch das Chlorion nach MOHR oder VOLHARD. Dann wiegt man 1-2 g der Substanz ab und die nach dem Chlorgehalt auf die abgewogene Substanz berechnete Menge Silbersulfat, dessen Gehalt für jede Partie des Salzes genau bestimmt werden muss.

Substanz und Silbersulfat spült man in einen Messkolben von 100 ml, füllt bis ca. 2/3 mit Wasser und erhitzt auf dem Wasserbade, bis das Silberchlorid sich gut abgesetzt hat. Dann lässt man erkalten und füllt bis zur Marke auf. Da die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gewöhnlich schwach trübe ist, lässt man, bei Serienbestimmungen, zweckmässig bis zum folgenden Tag stehen und pipetiert dann von der klaren Flüssigkeit direkt einen aliquoten Teil ab. Andernfalls filtriert man sofort durch ein trocknes Blauband-Filter und verwendet einen aliquoten Teil des klaren Filtrats.

Man verdampft in der Platin- oder Quarzschale auf dem Wasserbade zur Trockne und verfährt mit dem Trockenrückstand wie unter a) angegeben.

Die Analyse zweier Mischungen von reinem Kaliumnitrat und Natriumchlorid ergab die folgenden Werte:

angew. g Substanz in 100 ml	gef. g KNO_3 in 100 ml	% KNO_3
KNO_3 . . . . . 1.0037 NaCl 0.5007	1.0025	99.88
KNO_3 . . . . . 1.0000 NaCl 0.2500	0.9975	99.75

c. *Bei Nitraten der alkalischen Erden* bestimmt man das Nitration wie bei Alkalinitraten. Man erhält dann Karbonate der alkalischen Erden, die man in einem geringen Überschuss von *N*/10 HCl unter Erwärmen auf dem Wasserbade löst und mit Alkali derselben Normalität zurücktitriert.

Der Mittelwert zweier Analysen von Bariumnitrat p. anal. ergab: 47.28 % NO_3^-; theoret. Wert: 47.46 %.

d. Handelt es sich um *Nitrate anderer Metalle*, die mit Alkalikarbonat keine unlöslichen basischen Nitrate bilden, so löst man eine geeignete Menge in Wasser und setzt bei Siedehitze allmählich, zuletzt tropfenweise, normale Natriumkarbonatlösung zu, bis keine Fällung mehr erfolgt, spült in einen Messkolben, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf.

In einem aliquoten Teil des Filtrats neutralisiert man das überschüssige Karbonat nach Zusatz von Methylorange, genau mit *N*/10 Schwefelsäure, verdampft in einer Platin- oder Quarzschale zur Trockne und bestimmt im Rückstand das Nitration, wie unter a. angegeben.

Bei der Analyse eines Bleinitrats p. anal. fanden wir: 37.20 % NO_3^-; theoret. Wert. 37.44 %.

Literatur S. 511.

e. Schliesslich kann die Methode bei der in der Industrie häufigen *Analyse von Salpeter-Schwefelsäuren* gute Dienste leisten. Man titriert die Gesamtsäure, (Indikator: Methylorange) füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und ermittelt den Gehalt an Salpetersäure durch Verdampfen eines aliquoten Teils zur Trockne und Behandlung des Rückstands nach a.

ZUSAMMENFASSUNG

Alkalinitrate können durch Abdampfen mit konz. Ameisensäure und Erhitzen des Abdampfrückstandes auf ca. 550° quantitativ in Alkalikarbonat übergeführt werden. Dies erlaubt durch Titration des gebildeten Karbonats eine genaue Bestimmung von Nitrat. Alkalinitrite verhalten sich analog.

Alkalisulfate haben keinen Einfluss auf das Verfahren, während bei Gegenwart von Chloriden Chlorionen vorher ausgefällt werden müssen.

SUMMARY

Alkaline nitrates can be transformed quantitatively into alkaline carbonates by evaporating with conc. formic acid and heating the residue to about 550°. This procedure, by titration of the formed carbonate, permits an accurate determination of nitrate. Alkaline nitrites behave in the same way.

Alkaline sulphates have no influence on the procedure, whereas in the presence of chlorides it is necessary to precipitate first the chlorine ions.

RÉSUMÉ

Les nitrates alcalins peuvent être transformés quantitativement en carbonates alcalins en évaporant avec de l'acide formique concentré et chauffant le résidu à environ 550°. Ainsi, par titration du carbonate formé, on peut déterminer le nitrate avec précision. Les nitrites alcalins se comportent de la même façon.

Les sulfates alcalins n'ont aucune influence; en présence de chlorures, cependant, les ions chlorhydriques doivent être précipités d'avance.

LITERATUR

[1] H. QUARTAROLI, *C. A.*, 5 (1911) 3210, 3663.
[2] N. MOLINARI, *C. A.*, 8 (1914) 3766.
[3] A. C. VOURNASOS, *Ber.*, 43 (1910) 2264.

Eingegangen den 30. Juni 1952

BALANCED COLUMN METHOD FOR DENSITY DETERMINATIONS ON SMALL SAMPLES OF PETROLEUM PRODUCTS

by

P. GOUVERNEUR AND H. VAN DIJK
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Netherlands)

INTRODUCTION

Modern separation techniques in petroleum research often yield appreciable numbers of small fractions of material. The analysis of such fractions depends mainly on physical or physico-chemical methods, the density being among those properties which play an integral part in the evaluation of successive fractions.

Although pycnometers are common and precise instruments for density determinations, their use on small samples makes high demands on the skill of the operator and on analytical tools.

It was interesting to find, therefore, that in this field a simple method, which gets round difficulties of the above kind, can to a certain extent replace semi-micro pycnometers. The method is of the so-called "balanced-column" type and although earlier papers deal with this principle[1, 2, 3, 4, 14], the version recently proposed by KRUTZSCH[7] for aqueous solutions was chosen for reasons of convenience. Methods of this kind are based upon the fact that the heights of two columns of different liquids, when in equilibrium, are inversely proportional to their densities. Apart from the absence of weighings, the advantage of such methods lies in the fact that no temperature control is necessary provided that liquids of uniform coefficient of thermal expansion are compared. In the case of petroleum products, however, the latter condition is difficult to comply with and, hence, some thought was given to the possibility of using the method for these products and yet retaining the simplicity of apparatus and procedure. This led to the construction of a graph from which corrections can be taken for deviations of the room temperature from the desired standard temperature on the basis of an estimated molecular weight of the material under test.

On trying out the method for small samples its accuracy proved to be independent of the volatility of the material under test but the latter's viscosity was shown to govern the upper limit of applicability. For the dimensions of the apparatus given below and for measurements at room temperature, this limit is a kinematic viscosity of 20 cs at 100° F. A larger bore of the measuring capillary

References p. 522.

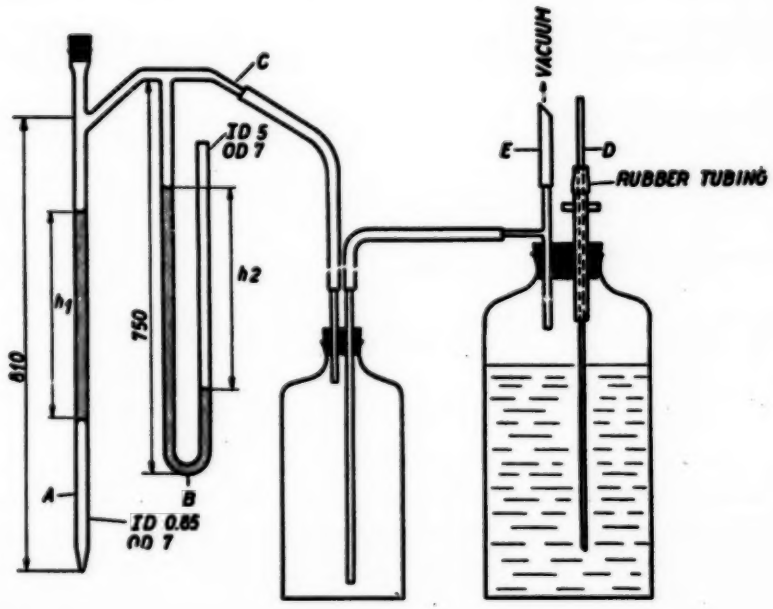
would improve this limit but would, at the same time, require a larger sample intake, which, for the given dimensions, is about 0.2 ml.

Although application of the method as described is thus restricted to the lower boiling range of petroleum fractions having molecular weights of below 300, it is still hoped to demonstrate the usefulness of this type of method for petroleum research.

APPARATUS

(a) *Liquid-balance*, schematically drawn in Fig. 1. The capillary A and the manometer B are the essential parts and are mounted on a wooden board which can be hung on the wall. The wooden board is provided with suitable millimetre scales behind the capillary and manometer tubes. A suitable inside diameter of the capillary A to contain samples of about 0.2 ml is 0.85 mm. At the top the capillary widens into a funnel shape and can be closed by a rubber stopper. The lower side is conically ground to facilitate the introduction of samples from small containers. The manometer is filled with a reference liquid of accurately known density. A thermometer is located in the space between A and B.

(b) *Manostat assembly*, capable of producing pressures up to 350 mm of water below atmospheric pressure. A bottle of 20 l capacity with a sliding manostat tube and a fine-adjustment device as shown in Figs. 1 and 2 can satisfactorily serve this purpose. The system should include a buffer vessel to minimize pressure fluctuations.



All measures in mm.

Fig. 1. Apparatus for density determinations by balanced column methods (modified Krutzsch)

References p. 522.

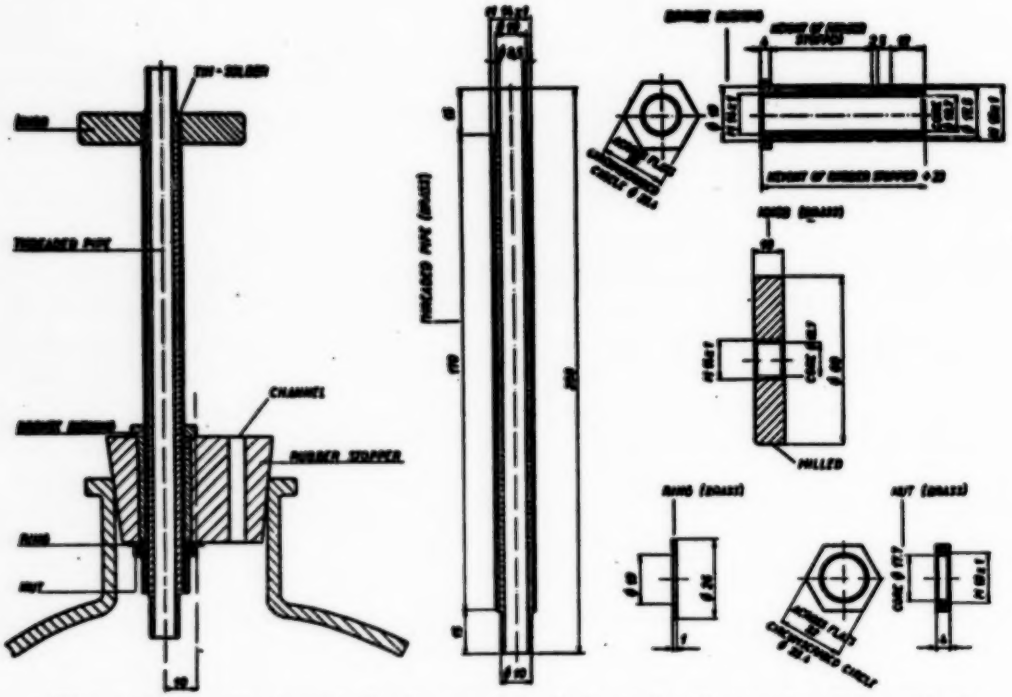


Fig. 2. Fine-adjustment device used in balanced column density method

REAGENTS

Petroleum ether, redistilled.

n-*Decane*, used as the reference liquid. The density should be known to 0.0001 density unit.

APPARATUS PREPARATION

Charge the manometer with the reference liquid and assemble the apparatus as shown in Fig. 1. Moisten the piece of rubber tubing of the manostat tube D with some glycerol, so that the tube can be moved up and down not only by turning the fine adjustment (for smaller distances) but also by sliding (for longer distances).

PROCEDURE

Wash the capillary three times by allowing some redistilled petroleum ether to flow downward from the funnel-shaped top. Remove any adhering spirit by suction.

Raise the manostat tube D to a high position. Tightly close the funnel of the capillary with the rubber stopper and place a small glass vessel containing the sample around the capillary so that the tip dips into the sample. Apply suction

References p. 522.

at E. Downward sliding of the manostat tube D will draw a thread of sample into the capillary. Manipulate the glass tube D in such a way that rising of the liquid thread stops at a thread length of about 350 mm.

Adjust the rate of bubbling through the manostat bottle to a suitable value, so that the menisci of the reference liquid in the manometer remain sufficiently quiet to allow accurate readings.

Withdraw the sample container from the apparatus and remove any excess sample from the outer wall of the capillary with filter paper. Start rising of the liquid by sliding the manostat tube downward. Bring a very small strip of filter paper in the capillary opening in order to catch any liquid draining along the inner side of the capillary. As soon as the liquid thread occupies a suitable position between the millimetre divisions, stop its travelling by a slight upward movement of the manostat tube D.

Allow the thread to fall a few millimetres, to give the upper meniscus a smooth appearance. Then, carefully manipulate tube D with the aid of the fine adjustment until there is no perceptible movement of the liquid thread, neither upward nor downward, during one minute's waiting time. Extreme attention should be paid to this part of the experiment because a correct balancing of the two columns is determinative for the success of the measurement.

Record the length of the liquid thread (distance of the two hollow surfaces) and the manometer deflection in parts of a millimetre. Note the temperature.

Shift the liquid thread to another position in the capillary and make a new accurate balance of the two columns. In total, make three measurements in this way.

Note the difference, for each of the measurements, between h_1 (length of liquid thread) and h_2 (manometer deflection). If, for the three measurements, these figures show no greater difference than 0.5 mm, results are usually acceptable. If larger differences are observed, make some more readings. Take the respective averages of h_1 and h_2.

By upward movement of manostat tube D, allow the liquid to drain into the sample container. Remove the rubber stopper from the top of the capillary and clean the apparatus.

CALCULATION

Calculate the uncorrected density (d_u) of the sample by means of the following equation:

$$d_u = \frac{h_2 d_2}{h_1 + 0.3}$$

where h_1 = length of liquid thread of sample, mm.
h_2 = manometer deflection, mm.
d_2 = density of the reference liquid at standard temperature (20° or 25° C).

References p. 522.

Correct the calculated density towards the standard temperature with the aid of Fig. 3. from an estimated molecular weight of the sample. Use the average of the observed room temperatures for this correction. The value finally obtained is d^{20} or d^{25}, depending on the density substituted for d_2 in the above equation.

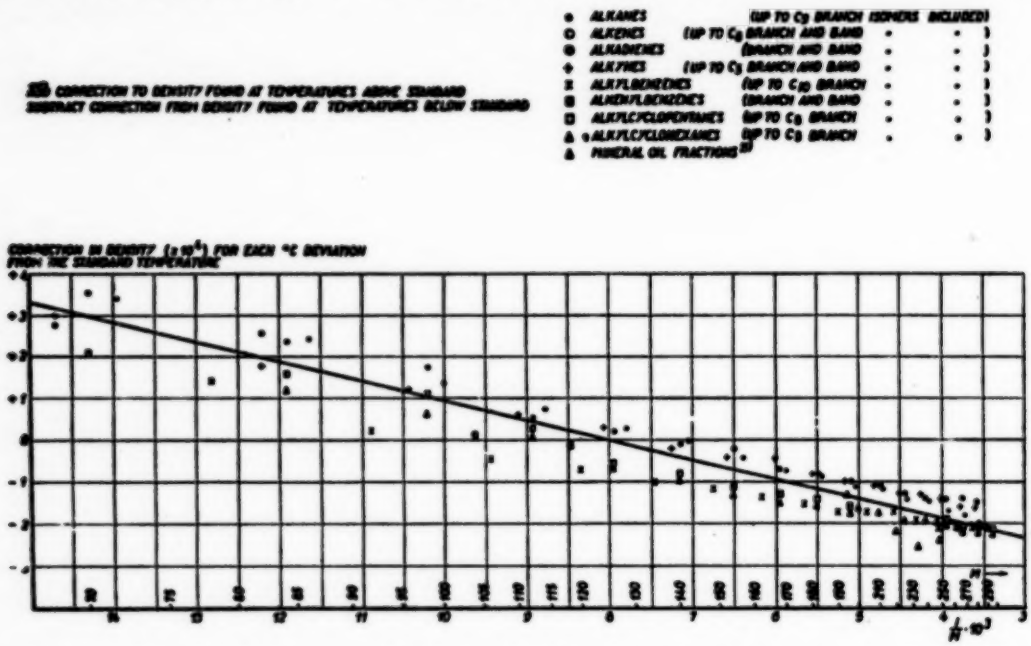


Fig. 3. Relation between molecular weight and temperature correction for the density of hydrocarbons as obtained by balanced column methods employing *n*-decane as the reference liquid.

RESULTS

Table I gives an impression of the precision and accuracy of the method; it shows the results obtained on four hydrocarbon products of diverging volatility and viscosity. Each duplicate measurement has been carried out by a second operator on a fresh sample. The reference liquid, *n*-decane, was of a density d^{20} of 0.7301 and final corrections have been applied using Fig. 3. Some more results obtained by one operator each time on fresh samples are presented in Table II. Results on very small technical percolation samples obtained by an operator having no previous experience with the apparatus are shown in Table III. This illustrates the fact that the method requires little skill on the part of the operator.

DISCUSSION

Although the maximum difference between individual records is about 0.0015 density unit (2 $^0/_{00}$), the precision of the method becomes more satisfactory if averages are taken of three records on the same sample intake. It should inciden-

References p. 522.

References p. 522.

TABLE I

DENSITY VALUES FOR CHARACTERISTIC HYDROCARBON SAMPLES OBTAINED WITH THE MODIFIED KRUTZSCH BALANCED LIQUID METHOD

Compound	d^{20} pycn.	Kinem. visc. at 100°F, cs	Operator	Length of liquid thread (h_1), mm	Length of column of reference liquid (h_2), mm	Density, not corrected for temp.		Mean for each three records			d^{20}		Diff. pycn. minus Krutzsch method × 10^4
						mean for each three records	max. diff. within each three records, × 10^4	room temp. °C	temp. corr. × 10^4	d^{20}	general mean	diff. between duplicates × 10^4	
n-pentane	0.6263	(0.3)	A	402.0	344.2								
				402.0	344.3								
				402.0	344.3	0.6248	1	23.2	+10	0.6258			
			B	420.7	360.3								
				420.7	360.2								
				420.2	359.8	0.6247	1	24.2	+13	0.6260	0.6259	2	+4
n-hexadecane	0.7739	3.1	A	292.0	309.9								
				292.1	309.9								
				292.0	310.0	0.7740	5	21.3	— 2	0.7738			
			B	323.9	343.8								
				324.1	343.8								
				324.0	343.8	0.7740	4	21.7	— 3	0.7737	0.7738	1	+1
lubricating oil A; mol. wt = 270	0.8888	18.3	A	328.8	401.2								
				328.9	401.1								
				329.0	401.3	0.8898	4	23.9	— 8	0.8890			
			B	347.0	422.6								
				346.4	422.3								
				346.4	422.0	0.8888	11	23.8	— 8	0.8880	0.8885	10	+3
lubricating oil B; mol. wt = 267	0.9581	23.2	A	300.0	394.3								
				299.6	394.1								
				298.9	393.6	0.9595	19	22.5	— 5	0.9590			
			B	313.4	412.2								
				313.4	412.3								
				312.5	411.1	0.9596	2	23.1	— 6	0.9590	0.9590	0	—9

TABLE II

COMPARISON OF BALANCED COLUMN AND PYCNOMETER DENSITIES OBTAINED ON A NUMBER OF PURE COMPOUNDS AND OIL SAMPLES

Sample	d^{20} pycn.	Number of records	Density, not corrected for temp. mean	Density, not corrected for temp. max. diff. between records × 10^4	Mean for each series of records room temp. °C	Mean for each series of records temp. corr. × 10^4	d^{20}	d^{20} general mean	d^{20} diff. between duplicates × 10^4	Diff. pycn. minus Krutzsch method × 10^4
n-hexane	0.6589	3	0.6578	5	24.3	+7	0.6585			
		3	0.6584	3	24.3	+7	0.6591	0.6588	6	+1
3-methyl pentane	0.6638	3	0.6638	6	25.2	+9	0.6647			
		3	0.6633	3	25.4	+9	0.6642	0.6645	5	—7
methyl cyclopentane	0.7487	3	0.7480	4	24.8	+9	0.7489			
		3	0.7479	2	24.9	+9	0.7488	0.7489	1	—2
cyclohexane	0.7786	3	0.7778	2	23.7	+7	0.7785			
		3	0.7777	5	23.5	+7	0.7784	0.7785	1	+1
benzene	0.8790	5	0.8799	16	20.4	+1	0.8800			
		3	0.8789	6	21.1	+2	0.8791	0.8796	9	—6
n-heptane	0.6838	3	0.6830	9	22.1	+2	0.6832			
		3	0.6837	4	21.8	+2	0.6839	0.6836	7	+2
2-methyl hexane	0.6783	3	0.6784	4	23.2	+3	0.6787			
		3	0.6781	4	22.0	+2	0.6783	0.6785	4	—2
n-decane	0.7299	3	0.7300	2	24.3	—2	0.7298			
		3	0.7299	3	25.3	—2	0.7297	0.7298	1	+1
1,4-dicyclohexylbutane	0.8700	3	0.8707	13	20.7	—1	0.8706			
		3	0.8711	7	20.7	—1	0.8710	0.8708	4	—8
gas oil fraction C*	0.8304	3	0.8306	3	23.6	—6	0.8300			
		3	0.8315	6	24.2	—8	0.8307	0.8304	7	0
gas oil fraction D**	0.8432	4	0.8444	14	23.9	—7	0.8437			
		3	0.8445	9	24.4	—8	0.8437	0.8437	0	—5
light lubricating oil E***	0.8925	3	0.8936	6	21.8	—3	0.8933			
		3	0.8934	8	24.3	—8	0.8926	0.8930	7	—5

*C : mol.wt = 236; kinematic viscosity at 100°F = 4.2 cs
**D: ,, ,, = 261; ,, ,, ,, ,, = 6.5 cs
***E: ,, ,, = 250; ,, ,, ,, ,, = 9.7 cs

References p. 522.

TABLE III

RESULTS OBTAINED WITH THE BALANCED COLUMN METHOD BY AN INEXPERIENCED OPERATOR ON A NUMBER OF PERCOLATION FRACTIONS

Sample	Number of records	Max. diff. in density between records × 10^4	d^{20} mean for each series of records	d^{20} general mean	diff. between duplicates × 10^4
C_8-fraction	3	2	0.7227		
	3	3	0.7227	0.7227	0
C_9-C_{13} fraction A	3	6	0.7443		
	3	6	0.7450	0.7447	7
,, ,, B	3	9	0.7344		
	3	8	0.7353	0.7349	9
,, ,, C	3	8	0.7455		
	3	11	0.7455	0.7455	0
,, ,, D	3	10	0.7530		
	3	4	0.7522	0.7526	8
C_{14}-C_{18} fraction A	3	11	0.7639		
	3	2	0.7641	0.7640	2
,, ,, B	3	11	0.7659		
	3	5	0.7661	0.7660	2

tally be remarked, in view of a recent polemic[6, 8], that the maximum difference between individual records as observed in this investigation confirms the statements made by KRUTZSCH[7] and HEIN[5].

The results show that the average difference between actual duplicates (which have been obtained on fresh samples after averaging three or more records on each sample intake), as calculated from twenty-three samples (Tables I, II, III), is 0.0004 density unit, the largest difference being 0.0010. Regarding the accuracy it may be concluded from sixteen known samples (Tables I and II) that the average deviation from pycnometer values is —0.0002 unit, the deviations ranging from +0.0004 to —0.0009. These figures are satisfactory as compared with a precision of about ± 0.0005 as is usually reported for pycnometers of 0.5 to 1 ml [9, 12], and it would seem that a better pycnometer precision for quantities of the above order can only be obtained when use is made of highly refined methods and apparatus [13, 16].

One complete balanced-column determination (including three records) takes from twenty to forty minutes, depending on the viscosity of the sample. Attempts to apply the method to more viscous samples were not successful. A lubricating oil having a viscosity of 44 cs at 100° F presented considerable difficulty in estab-

References p. 522.

lishing equilibrium and the maximum difference between subsequent records was as large as 0.044 density unit. A safe viscosity limit for the given capillary appeared to be 20 cs at 100° F which corresponds with the lubricating oil samples A and B (Table I).

The above procedure differs slightly from that given by KRUTZSCH[7] in that the system is not closed after a liquid thread of sufficient length has been drawn in and positioned, but suction is maintained throughout the measurement. This alteration originates from refusal of the liquid thread in the capillary tube to be stationary when the former technique was followed; a steady travelling of the thread up and down the capillary resulted and accurate readings of its length were impossible. Small draughts together with the narrow capillary bore are the suspected causes of this behaviour.

The fine-adjustment device used in connection with the water manostat has proved to be a convenient means in establishing the necessary equilibrium pressure. Measurements without this device are equally possible, although manual sliding of the manostat tube makes the operation somewhat tedious.

The factor 0.3 in the denominator of the right-hand term of the above equation corrects for the opposite concavity of the menisci of the liquid thread in the capillary tube and has been calculated from an assumed hemispherical meniscus on both sides and a capillary diameter of 0.85 mm.

The relation between the temperature correction for balanced-column densities and the reciprocal molecular weight of hydrocarbons as presented in Fig. 3 has been deduced from the equation:

$$\text{Correction}/^{\circ}\text{C} = \frac{\mathrm{d}d_1}{\mathrm{d}t} - a_2 d_1$$

where d_1 = the density of the liquid under test at standard temperature;
a_2 = the coefficient of thermal expansion of the reference liquid; and
$\frac{\mathrm{d}d_1}{\mathrm{d}t}$ = the absolute value of the temperature coefficient of the density of the liquid under test per °C.

The linear relationship between this correction and $1/M$ for classes of hydrocarbons was expected on the basis of literature data on the subject of relations between physical constants of hydrocarbons, which have been compiled and discussed by VAN NES AND VAN WESTEN[10]. The calculations necessary for the construction of the graph have been made with the aid of density data at 20° and 25° C taken from the API-Research Project No. 44[15]. Naphthalenes, tetra- and deca-hydronaphthalenes have not been included because most of them show a different location in the graph. The straight line is assumed to be valid for regular average mixtures. Molecular weights of 300 as a rule are the limit to which information by the API extends; this appeared a suitable limit for our purpose too, because of the observed viscosity limitation. No doubt, however, the line will

References p. 522.

proceed in the direction of higher molecular weights and a number of mineral oil fractions (indicated by △ in the graph) fit pretty well in the picture, although their corrections have been calculated from density values at 20° and 70°C[11].

A number of aspects remain on the basis of which the method seems worth further consideration. One is given by the character of the method which implies that the thread length and not the actual volume of liquid in the capillary is determinative for the attainable accuracy. So, in principle, for a specified column height neither gain nor loss in accuracy is to be expected from a change in capillary bore. The validity of this statement has been shown by our sixfold reduction of the working volume, as compared with KRUTZSCH, without loss of accuracy. This might present possibilities, in principle, to effect measurements on low boiling hydrocarbons in a very narrow capillary using still smaller volumes (*e.g.* 3 mm^3 = 350 mm in a 0.1 mm bore capillary). Another aspect is the possible extension of the range of applicability by modifying the apparatus for use at higher temperatures, in order to meet viscosity limitations. A third aspect is the possibility to make the apparatus direct-reading. The former two ideas have not yet been attempted as far as we know but the latter's consistency has been demonstrated by DAVIDSON *et al.*[3,4], using a Z-shaped capillary. It is felt that, after suitable adaptation of the measuring system of their apparatus to hydrocarbon mixtures, results might prove to be better than ± 0.005 unit, as has been reported for this apparatus[17].

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are indebted to the Management of the Koninklijke/Shell-Laboratorium for their permission to publish this paper and to Dr. Ir. P. N. DEGENS Jr. and Dr. K. VAN NES for reviewing the manuscript. They further wish to thank Mr. H. VAN KRANEN, Miss T. HOFSTEE and Miss H. M. SCHUIJTVLOT for their many helpful suggestions and Mr. F. OLTMANS for his kind assistance in designing the fine-adjustment device.

SUMMARY

A method is described for determining the density of petroleum fractions using a sample intake of about 0.2 ml. The principle of two balanced columns of liquid is employed, which presents several advantages over pycnometers. The viscosity of the sample is a factor which limits the applicability, but methods of this kind still show sufficient attractive features to justify further consideration.

RÉSUMÉ

On décrit une méthode pour la détermination de la densité des fractions du pétrole, avec des échantillons d'environ 0.2 ml.

La méthode est basée sur l'application du principe de deux colonnes de liquide qui sont en équilibre, méthode qui présente plusieurs avantages par rapport aux pycnomètres. La viscosité de l'échantillon est un facteur limitant l'applicabilité de la méthode. Cependant, le procédé présente assez d'avantages pour qu'il mérite d'être considéré de plus près.

References p. 522.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur Bestimmung der Dichte von Petroleumfraktionen mit Proben von ungefähr 0.2 ml. wird beschrieben.

Die Methode gründet sich auf das Prinzip zweier Flüssigkeitssäulen im Gleichgewicht und bietet gegenüber den Pyknometern mehrere Vorteile. Die Viskosität der Probe ist ein Faktor, welcher die Anwendbarkeit der Methode beschränkt.

Das Prinzip bietet jedoch genügend günstige Aspekte um weitere Betrachtung zu rechtfertigen.

REFERENCES

1 E. W. BLANK AND M. L. WILLARD, *J. Chem. Education*, 10 (1933) 109.
2 J. CIOCHINA, *Z. anal. Chem.*, 107 (1936) 108.
3 D. DAVIDSON AND M. POPOWSKY, *Abstract of paper presented before the 102nd Meeting of the American Chemical Society*, Atlantic City, N. J.; *Sept.* '41; *Division of analytical and micro-chemistry*; paper 33.
4 D. DAVIDSON, M. POPOWSKY AND R. ROSENBLATT, *U.S. Patent* 2,328,787 (Sept. 7th, 1944).
5 W. H. HEIN, *Apoth. Ztg.*, 62 (1950) 159; *C.A.*, 44 (1950) 9624d.
6 W. KRAUSE, *Deut. Apoth. Ztg.*, 91 (1951) 288; *C.A.*, 45 (1951) 6529b.
7 J. KRUTZSCH, *Chem. Ing. Technik*, 21 (1949) 467.
8 J. KRUTZSCH AND W. H. HEIN, *Deut. Apoth. Ztg.*, 91 (1951) 374.
9 M. R. LIPKIN, I. W. MILLS, C. C. MARTIN AND W. T. HARVEY, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 504.
10 K. VAN NES AND H. A. VAN WESTEN, *Aspects of the constitution of mineral oils*, Amsterdam, 1951, Elsevier, p. 356-360.
11 *Ibid*, p. 291, *table* 50.
12 J. G. REYNOLDS, *Chem. and Ind.*, 14 (1947) 176.
13 H. SCHREINER, Mikrochemie, 38 (1951) 273.
14 W. SEAMAN AND J. J. HUGONET, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 141.
15 *Selected Values of properties of hydrocarbons*, circular of the National Bureau of Standards C 461 (API Research Project 44), Washington, 1947, U.S. Government Printing Office. Supplements included up to July 1951.
16 M. SOBOTKA, *Mikrochemie*, 36/37 (1951) 407.
17 A. WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry*, New York, 1945, Interscience Publishers, Inc.; Vol. I, p. 96.

Received August 15th, 1952

ANALYSE DES ALLIAGES LÉGERS A BASE D'ALUMINIUM PAR LES MÉTHODES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES II.

par

M. JEAN

Paris (France)

INTRODUCTION

Le mémoire présenté traite de l'analyse des alliages légers par les méthodes colorimétriques, et fait suite à un précédent travail[1] dans lequel étaient traitées les déterminations des éléments d'addition fondamentaux.

Il s'agit ici des éléments d'alliage plus accidentels, dont certains peuvent d'ailleurs être considérés comme des impuretés: fer, nickel, chrome, cobalt, titane, bismuth, étain et zirconium.

PARTIE THÉORIQUE

Dosage du fer

Les méthodes de dosage colorimétrique du fer les plus classiques font appel aux réactifs suivants: le thiocyanate, la phénanthroline, et l'acide sulfosalicylique.

Le thiocyanate, fréquemment utilisé[2, 3, 4] en raison de la simplicité du réactif, est cependant d'un emploi critiquable par suite de l'instabilité de la coloration du thiocyanate ferrique.

La réaction de principe utilisant la phénanthroline, due à BLAU[5] est appliquée au dosage du fer par SAYWELL ET CUNNINGHAM[6], puis par FORTUNE ET MELLON[7] et par MEHLING ET HULETT[8]; elle est décrite dans le livre de l'Aluminum Research Institute[9]. Les conditions de la réaction: réduction du fer au stade d'oxydation bivalent, influence des éléments d'alliage (Zn, Ni, Cu, etc. . . . .), sont étudiées par BARTRAM ET KENT[10], FORTUNE ET MELLON[7] et GOODMAN[11]. Les ouvrages de WELCHER[12] et de SANDELL[13] présentent un exposé complet des conditions opératoires d'emploi de la phénanthroline.

La technique de PEPI[14], citée par l'ouvrage de F. SNELL ET C. SNELL[15] comporte l'attaque chlorhydrique réductrice, sans oxydation ni réduction ultérieure par le plomb ou l'aluminium.

Un travail récent de RYAN ET BOTHAM[16] fait le point de la question (influence

Bibliographie p. 559/560.

du pH, des différents éléments d'alliage), mais propose une technique alourdie d'une séparation sulfhydrique des éléments gênants.

Sont surtout à retenir l'influence du cuivre, du cobalt, du zinc; le premier est éliminé après réduction à l'état métallique; l'augmentation de la quantité de phénanthroline pallie les effets des autres éléments.

Le mode opératoire du projet de norme AFNor A-06 571 a été employé dans le présent travail, compte tenu des légères modifications susdites concernant l'attaque chlorhydrique réductrice[14] et l'augmentation de la dose de phénanthroline.

L'acide sulfosalicylique est mentionné en vue du dosage du fer dans les alliages d'aluminium par les ouvrages de Lange[17] et de Proske et Blumenthal[18].

Ce réactif donne une coloration bleue en milieu acide (pH 1 à 5 environ), et une coloration jaune en milieu alcalin (pH 9 à 10 environ).

Dans la zone acide, les conditions d'emploi de l'acide sulfosalicylique sont sous la dépendance du pH; les données des différents auteurs, quelque peu variables, sont résumées dans un précédent travail[20] et dans le mémoire d'Eberius[19].

En bornant la discussion au cas des alliages d'aluminium, on peut noter les chiffres suivants.

Thiel et Peter[21]: pH 3.5 à 4. Thiel (cité par Eberius[19]): pH 1.93 (tampon citrique). Bauer et Eisen[22] pH 3.5 à 4. Guastalla et Testori[23], Kusnetzov[24]: pH: 3.6 à 4.6. Muller et Sieverts[25]: pH 5. L'ouvrage de Welcher[12], de même que Pfeiffer[26] indiquent l'emploi du tampon citraté de Sörensen (pH 2 environ). L'ouvrage de Snell[15] étudie la variation de la coloration du complexe en fonction du pH.

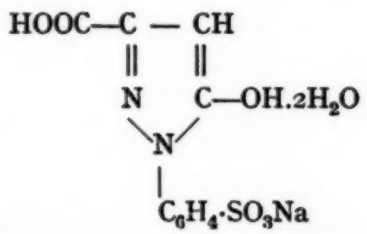
Les paramètres de la réaction autres que le pH sont étudiés par Eberius[19] (en particulier, la quantité de 0.4 g d'acide sulfosalicylique pour 100 ml du milieu de la réaction employée dans notre technique (appendice I) se situe bien sur la partie utile des courbes de cet auteur). En outre, il est montré dans ce travail que ni le cuivre, ni le plomb, ni le manganèse, ni le zinc, ne gênent la réaction en milieu acide.

L'acide 7-iodo-8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique (yatrène, ferron), coloré en solution en jaune, donne une coloration verte dans les sels ferriques[27]; il est mentionné en particulier par les ouvrages de Welcher[12], Snell[15] et Lange[17] et récemment étudié à nouveau par Haniset[28]; mais ne paraît pas avoir été jusqu'ici employé pour le dosage du fer dans les alliages d'aluminium.

L'ouvrage de Snell indique que la loi de Lambert-Beer est vérifiée par la coloration très stable du complexe ferrique avec ce réactif, et indique d'opérer à pH 2.6, en présence de tampon phtalique. Le milieu acéto-acétique employé dans cette étude a également conduit à de bons résultats.

Bibliographie p. 559/560.

*Le sel de sodium de l'acide sulfo-phényl-pyrazolone carboxylique**



servant de matière première pour la fabrication de la tartrazine N, matière colorante jaune de la soie, m'a été signalée par l'Industrie des Matières colorantes. Du point de vue chimique, ce produit est proche parent de l'antipyrine, et les corps de cette série donnent des réactions colorées avec le fer. Il n'existe à ma connaissance aucune application de ce produit comme réactif du fer.

Dosage du nickel

Le dosage colorimétrique fondé sur la réaction de la diméthylglyoxime avec le nickel, oxydé au stade tétravalent, est très classique; les divergences portent sur le choix de l'oxydant et sur l'ordre d'introduction des réactifs: iode[2, 3]; brome[9]. Le travail de COOPER[29] apporte les précisions très importantes, que l'on discutera dans la partie Expérimentale**.

Dosage du chrome

La méthode de la diphénylcarbazide est mentionnée dans les ouvrages classiques[4, 9]. L'Aluminum Research Institute donne une technique d'attaque directe et d'oxydation *sulfurique perchlorique*. Au contraire l'ouvrage de la British Aluminium Company indique une attaque alcaline, avec séparation éventuelle du cuivre présent, l'oxydation du chrome au stade de l'acide chromique par le permanganate dont l'excès est réduit par l'acide chlorhydrique, et la mesure après addition de diphénylcarbazide.

Dosage du cobalt

La méthode utilisant le sel de nitroso-R a été mise au point et appliquée d'une manière simple, sans aucune séparation préalable. Une méthode nouvelle, faisant usage de l'*iso*nitroso-malonylguanidine a été également étudiée, comme suite à un travail antérieur[30].

* Fabriqué par „Rhône-Poulenc".

** A mentionner une méthode peu répandue, présentée par l'ouvrage de la British Aluminium Company[4], dont le principe est la coloration bleue que donnent la thiourée et l'acide rubéanique avec le nickel.

Bibliographie p. 559/560.

Dosage du titane

Le titane est toujours dosé à l'état d'acide pertitanique. Les divergences entre les très nombreuses techniques portent sur le mode d'attaque (alcalin[2, 3, 9, 18], ou acide[4]) et sur les fractionnements (prise d'essai, parties aliquotes) qui conditionnent les quantités de titane présentes lors de la mesure photométrique, donc la validité de la loi de LAMBERT-BEER dans ces mesures.

Dosage du bismuth

Le dosage colorimétrique du bismuth au moyen de la thiourée est très généralement employé. Les techniques diffèrent cependant dans les détails: attaque en milieu alcalin[3, 4, 31] ou acide[9] et élimination de l'influence des éléments perturbant la réaction (Fe(III) Sb, Cu en particulier).

Le mode opératoire de l'"Association of Light Alloy Refiners" est à ce dernier titre le plus travaillé.

Faisant suite à des recherches antérieures[32] j'ai appliqué les résultats de celles-ci au problème actuel: après attaque et séparation réductrice du bismuth (BUSSEW[33]), le dosage colorimétrique du bismuth est fait dans les conditions que j'ai indiquées, avec séparation intermédiaire — au reste non obligatoire selon la présence ou l'absence des éléments gênants — sous forme de phosphotungstate double de bismuth-thiourée.

Dosage de l'étain

Les méthodes classiques de dosage de l'étain sont toutes fondées sur l'attaque directe de l'échantillon à analyser, la réduction de l'étain et le titrage iodométrique[2, 4, 9]. La méthode de l'Aluminum Research Institute[9] est *a priori* la plus recommandable, car elle prévoit la séparation du cuivre de l'alliage, lequel en solution dans le milieu du dosage iodométrique de l'étain conduirait à des résultats erronés par excès.

La sensibilité de ces méthodes volumétriques (0.1 % Sn est mesuré par 1 ml de liqueur titrée dans les méthodes[3, 9] et 0.03 % pour 1 ml dans la méthode[4] est très insuffisante; le point d'arrivée de la titration avec des liqueurs aussi diluées n'est pas aigu, et la reproductibilité n'est pas parfaite.

Les méthodes colorimétriques peuvent être envisagées, si la réaction servant de principe éventuel peut être assez sensible et spécifique. Les réactions analytiques utilisables de l'étain sont peu nombreuses; la plupart des réactions de l'étain stanneux, étant des réactions d'oxydo-réduction de l'étain (II), sont loin d'être spécifiques, et c'est en particulier le cas de la réaction à la cacothéline. La réaction analytique à choisir devra donc être de préférence une réaction de l'étain (IV): tel est le cas du cupferron, comme réactif néphélométrique de l'étain. La séparation de l'étain dans l'alliage d'aluminium, en vue de la mesure néphélométrique finale, est difficile. Des recherches préalables[34] m'ont permis d'aboutir à une technique qui permet de doser l'étain au-dessous de 0.03 %.

Bibliographie p. 559/560.

Dosage du zirconium

Il existe peu de techniques de dosage du zirconium dans les alliages légers, et elles font appel à la réaction de l'alizarine S avec le zirconium, en formant une laque colorée par le réactif[35].

Cette méthode est loin d'être généralement appréciée.

J'ai recherché, sans succès, une méthode colorimétrique grâce à l'emploi de l'acide chloranilique[36]; la méthode à l'acide *p*-diméthylamino-azo-phénylarsinique, dévouvert par FEIGL, KRUMHOLZ ET RAFMANN[37], et appliquée par HAYES ET JONES aux aciers[37], m'a permis d'aboutir au dosage colorimétrique du zirconium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dosage du fer, méthode à l'o-phénanthroline. La méthode est décrite dans le document AFNor Pr. A-06.571. La courbe d'absorption et de sensibilité (Fig. 1) conduit à adopter 510 mμ pour les mesures photométriques.

La gamme d'étalonnage comporte des quantités de fer atteignant 0.2 mg (soit 1 % de fer, la prise d'essai étant 0.02 g d'alliage). Les mesures photométriques sont faites par la méthode du témoin unique (témoin exempt de fer et sans réactif phénanthroline). Un essai à blanc, dont l'absorption est à retrancher des mesures photométriques des termes de la gamme, est fait sans introduction de fer à la prise d'essai d'aluminium, mais avec réactif phénanthroline. Tous les termes de la gamme contiennent une quantité d'aluminium égale à celle qui est en analyse, dans le dosage du fer des alliages à analyser ((Fig. 2) et appendice XII).

Dosage du fer, méthode à l'acide sulfosalicylique

Les indications de la littérature concernant l'influence des tampons et du pH sur la coloration que donne l'acide sulfosalicylique avec les sels ferriques ont été expérimentées dans les différents essais suivants.

a) *Milieu citrique.* Au tampon citrique (réactif 1 de l'appendice 1) on ajoute des proportions variables d'acide sulfurique *N*/10. L'influence du pH, qui varie de 1.1 à 1.23, sur l'absorption du complexe coloré est très nette (Fig. 3), et conduit à adopter le milieu de pH 1.15, afin de rester dans la moyenne de la courbe.

b) *Milieu acétique.* Si, à des quantités constantes de solutions d'acétate de sodium à 200 g/l, on ajoute des doses variables de solutions d'acide acétique au dixième, le pH se fixe entre 4 et 4.5 sans que l'intensité de la coloration varie sensiblement. Celle-ci n'est d'ailleurs plus violette, mais rose. Le tampon acéto-acétique a donc été abandonné.

La courbe d'absorption et de sensibilité est donnée dans la figure 4 (λ choisie = 520 mμ).

Tant en présence d'aluminium (0.1 g Al) qu'en absence de celui-ci, les milieux

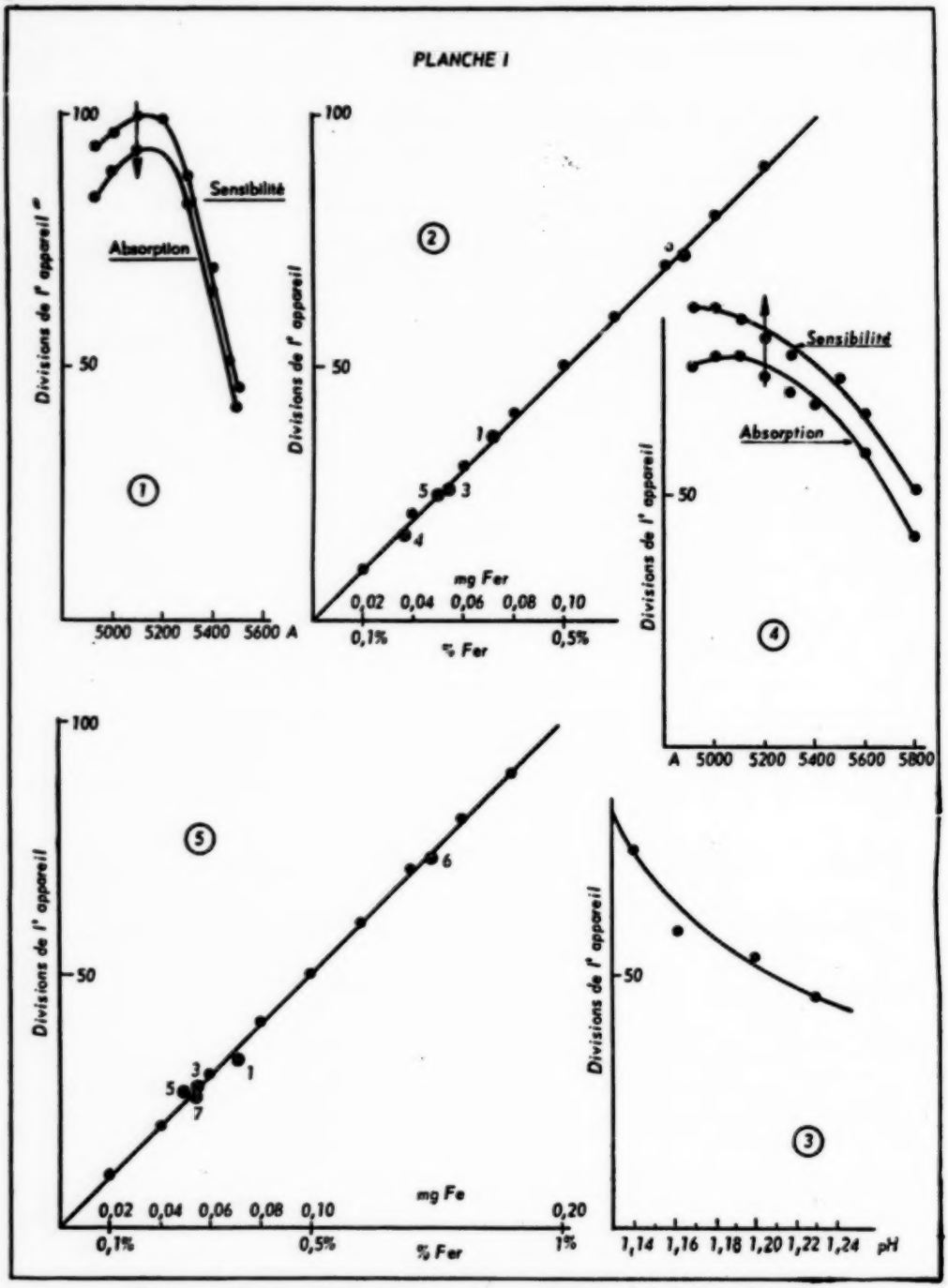


Fig. 1. Courbe d'absorption du complexe fer-phénanthroline
Fig. 2. Dosage du fer, méthode à la phénanthroline
Fig. 3. Dosage du fer, méthode à l'acide sulfosalicylique, tampon citrique. Influence du pH
Fig. 4. Courbe d'absorption du fer, méthode à l'acide sulfosalicylique
Fig. 5. Dosage du fer, méthode à l'acide sulfosalicylique

tamponnés par 10 ml de solution citrique et 35 ml d'acide sulfurique $N/10$ (pH 1.15) conduisent à la droite de dosage indiquée dans la figure 5. Sur cette courbe ont également été portés les points figuratifs de dosage effectués à l'aide d'échantillons connus d'alliages légers (appendice XII).

Dosage du fer, méthode à l'acide 7-iodo-8-oxyquinoléine-5-sulfonique

Le choix de l'optimum du pH et du tampon approprié, a abouti au tampon acéto-acétique défini en appendice II (pH du milieu final = 4.5).

Le tampon citrique que prévoit par exemple la méthode à l'acide sulfosalicylique, a conduit à des résultats erratiques.

Les différents éléments d'alliage, en particulier le cuivre, sont sans action nuisible. Des essais dans lesquels le cuivre a été éliminé par attaque réductrice et réduction ultérieure au plomb, ont conduit à des résultats identiques à ceux que donne la méthode décrite.

La figure 6 indique la variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde, et la droite (Fig. 7) figure une gamme d'étalonnage et quelques points figuratifs d'alliages de composition connue (appendice XII).

Dosage du fer, méthode à l'acide sulfo-phényl-pyrazolone-carboxylique

La courbe d'absorption du complexe ferrique, indiquée dans la figure 8, conduit à adopter la longueur d'onde 710 mμ.

L'influence du pH, fixé par un tampon acéto-acétique, résulte des essais suivants.

1. 50 g/l d'acétate de sodium et 150 ml d'acide acétique par litre (pH = 3.85);
2. 50 g/l d'acétate de sodium et 100 ml d'acide acétique par litre (pH = 4.03);
3. 50 g/l d'acétate de sodium et 50 ml d'acide acétique par litre (pH = 4.15).

Les droites d'étalonnage de la figure 9 (selon appendice III) se confondent toutes sensiblement pour chacun de ces trois tampons. Le dernier a été retenu, étant le moins sensible à une petite variation des proportions relatives d'acide et d'acétate de sodium. Le pH final du milieu 3) est 3.9, alors que les milieux 1) et 2) donnent respectivement pH = 3.6 et 3.75. (L'on peut, avec plein succès, supprimer totalement l'acide acétique du tampon.)

Il est nécessaire que l'addition du réactif suive immédiatement celle du tampon acéto-acétique, afin que ne se produise pas une précipitation parasite d'acétate basique de fer.

Enfin, la coloration du complexe bleu est stable au bout d'une demi-heure environ, et se maintient fixe pendant au moins une heure.

Dosage du nickel

Le dosage du nickel par la diméthylglyoxime en milieu oxydant, qui consiste en principe à former le complexe de la nickel(IV)-diméthyl-glyoxime expose, malgré son apparente facilité, à des erreurs que l'on peut rapporter aux causes suivantes.

Bibliographie p. 559/560.

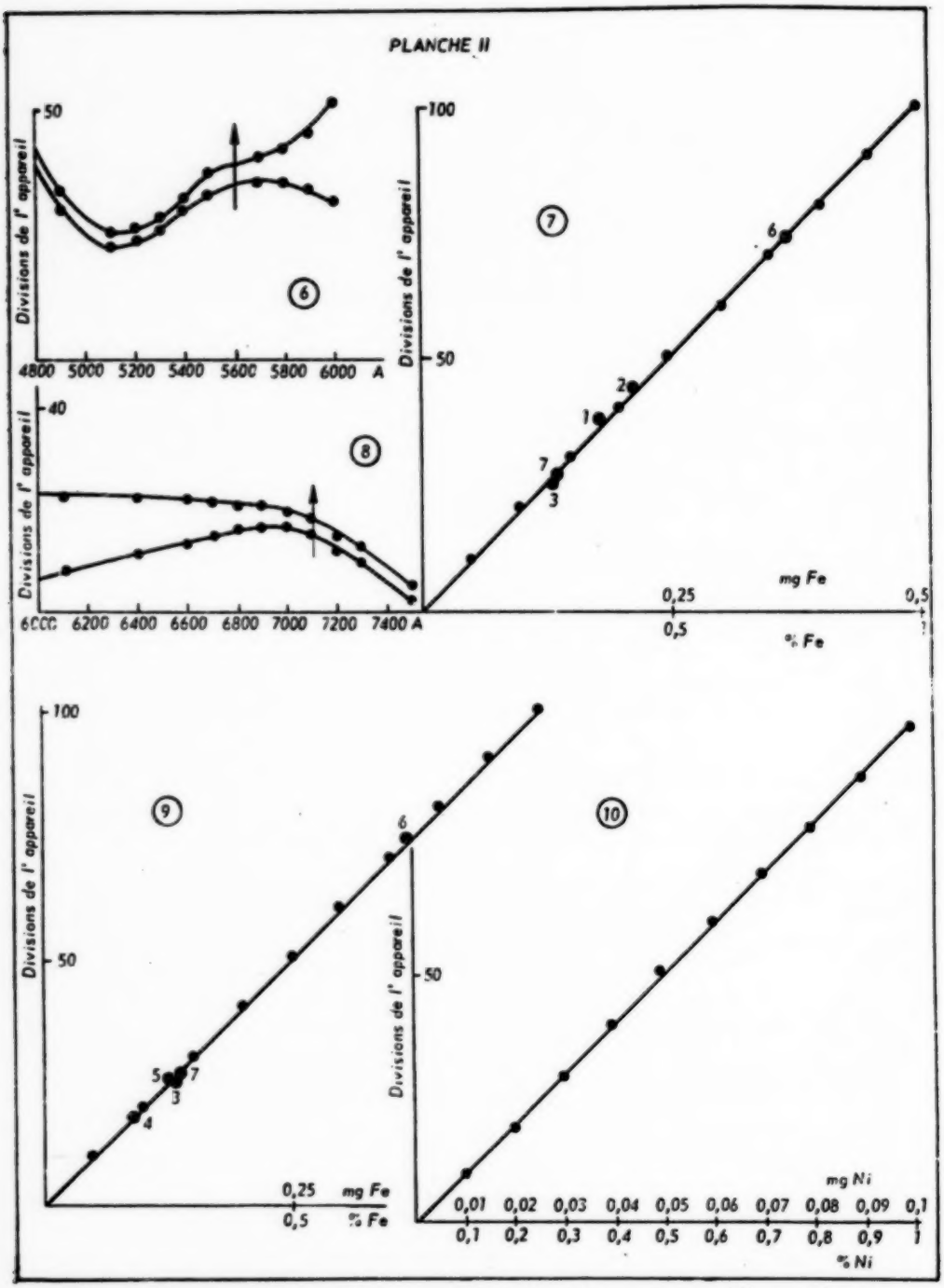


Fig. 6. Courbe d'absorption, complexe fer-iodo-oxyquinoléine-sulfonate
Fig. 7. Dosage du fer, méthode iodo-oxyquinoléine-sulfonate
Fig. 8. Courbe d'absorption, complexe fer-sulfo-phényl-pyrazoline-carboxylate
Fig. 9. Dosage du fer, méthode sulfo-phényl-pyrazoline-carboxylate
Fig. 10. Dosage du nickel

Au milieu citrique, on ajoute l'oxydant (iode, brome) afin de former le sel de Ni(IV). A ce stade certaines techniques indiquent d'ajouter de l'ammoniaque pour „décolorer" l'oxydant; or, si l'on tarde ensuite à ajouter la diméthylglyoxime, le nickel(IV) semble se réduire spontanément, n'étant plus en présence d'oxydant, et la coloration du complexe est plus faible que celle que l'on devrait obtenir, si tout le nickel était bien au stade quadrivalent.

Il est donc nécessaire d'ajouter sans délai les réactifs l'un à la suite de l'autre.

La technique de COOPER[29] est donc préférable, l'oxydant étant ajouté au milieu après le réactif diméthylglyoxime.

Influence du cuivre. L'auteur précité[29] fait ressortir l'influence du cuivre sur le dosage du nickel.

Des essais dans lesquels, en présence d'une quantité constante de nickel (5 mg Ni, soit 0.5 %), on a fait croître de l'un à l'autre la teneur en cuivre (0 à 10 ml d'une solution de sulfate de cuivre à 1.965 g/l $SO_4Cu.7\,H_2O$, soit 0 à 5 % Cu de l'alliage) ont montré que cet élément d'addition a pour effet d'abaisser la coloration du complexe nickelique, de façon proportionnelle à la quantité présente de cuivre. La coloration est d'ailleurs instable, et son intensité diminue avec le temps. Les ions cuivriques, qui forment avec la diméthylglyoxime un complexe stable, agiraient en déplaçant la diméthylglyoxime du complexe nickelique, dont la coloration se trouve ainsi affaiblie. Il est donc nécessaire d'éliminer le cuivre avant le dosage du nickel, au moins en majeure partie. C'est ce que prévoit l'attaque réductrice indiquée (appendice IV).

Le manganèse, sur l'influence duquel l'auteur[29] attire l'attention, n'a, comme celui-ci le mentionne d'ailleurs, que très peu d'action. Si, en présence d'une dose constante de nickel (0.5 % de l'alliage), on ajoute des quantités croissantes de manganèse (0 à 10 ml d'une solution à 0.0406 g/l $SO_4Mn.4\,H_2O$, dont 1 ml = 0.1 % Mn de l'alliage) on constate que le résultat trouvé est constant.

Le manganèse n'est donc pas un élément nuisible, tout au moins aux teneurs habituelles (Mn $\leq$ 1 %).

La méthode indiquée en appendice IV conduit à la droite de la figure 10, pour la gamme d'étalonnage; celle-ci a été répétée tant en présence d'aluminium qu'au moyen d'alliages de nuances variées (appendice XII) exempts de nickel, et toutes ces mesures sont en parfait accord.

Dosage du chrome par la méthode à la diphénylcarbazide

La méthode à laquelle il a été dès l'abord fait appel est celle du Centre Technique des Industries de la Fonderie (document Cr. 2).

Une gamme d'étalonnage, faite selon le mode opératoire indiqué pour l'essai témoin de la méthode du C.T.I.F. et avec les quantités de chrome indiquées dans l'appendice V, a conduit à la courbe de la figure 11.

Bien que cette méthode conduise à de bons résultats, elle n'en reste pas moins

Bibliographie p. 559/560.

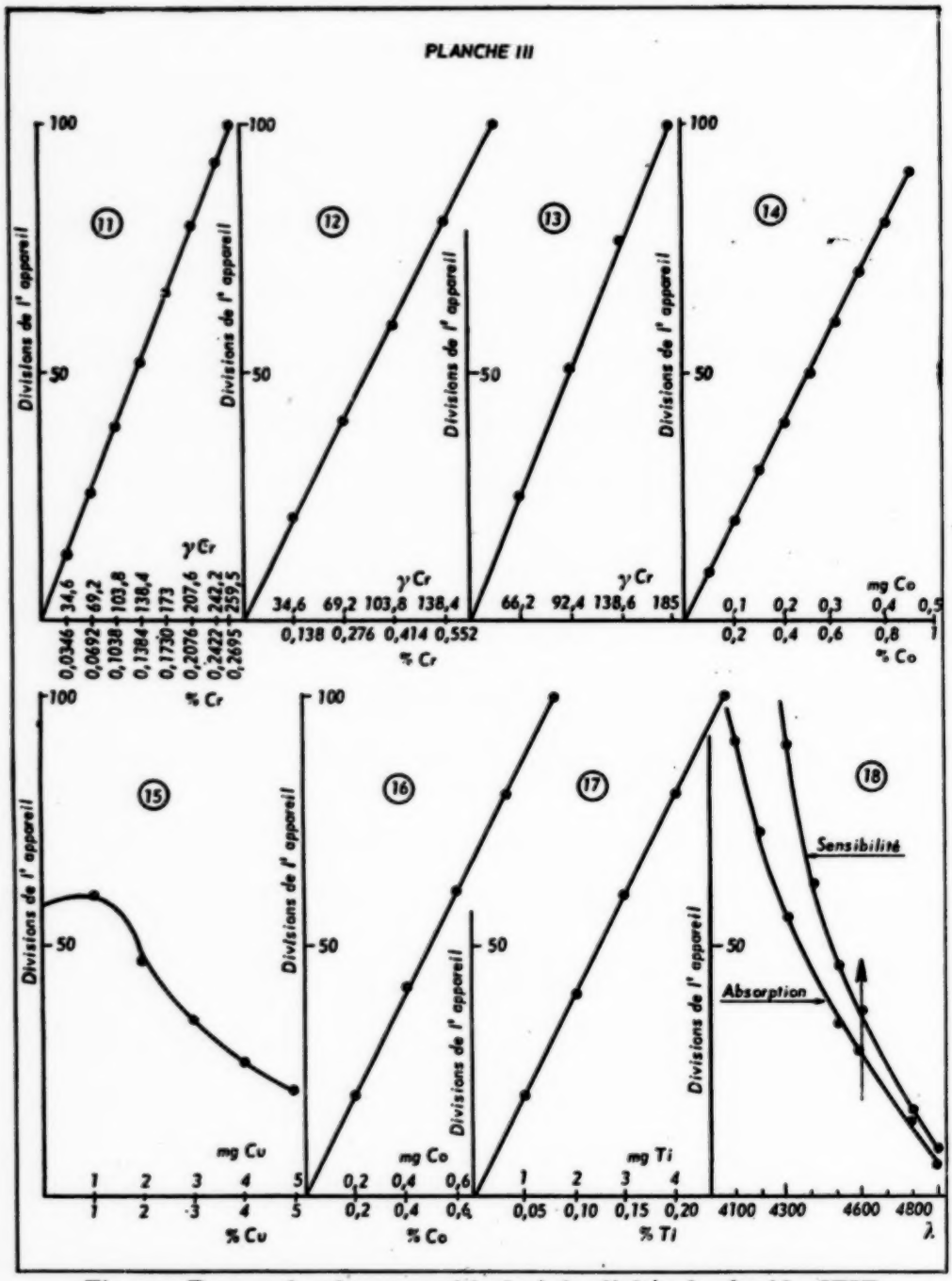


Fig. 11. Dosage du chrome, méthode à la diphénylcarbazide CTIF
Fig. 12. Dosage du chrome, méthode à la diphénylcarbazide
Fig. 13. Dosage du chrome, méthode à la diphénylcarbazide
Fig. 14. Dosage du cobalt, méthode au sel de nitroso R
Fig. 15. Complexe cobalt-*iso*-nitroso-malonyl-guanidine. Influence du cuivre
Fig. 16. Dosage du cobalt, méthode à l'*iso*-nitroso-malonyl-guanidine
Fig. 17. Dosage du titane
Fig. 18. Dosage du bismuth

longue et circonstanciée en raison des séparations qu'elle nécessite. On a recherché, parmi les méthodes connues l'une d'entre elles qui éviterait ces opérations et permettrait d'opérer directement après l'attaque.

Une méthode simple paraissait devoir consister en l'emploi de *l'acide perchlorique* (Aluminum Research Institute[9]) comme agent d'attaque et d'oxydation du chrome. Toutefois l'acidité totale, perchlorique et sulfurique du milieu, agit sur l'intensité de la coloration: une augmentation de l'acidité sulfurique a pour effet de l'atténuer, mais inversement, une augmentation des quantités d'acide perchlorique l'augmente et il s'agit dans ce cas d'une action oxydante propre de l'acide perchlorique sur le réactif.

La technique classique d'oxydation au persulfate a été employée, après attaque sulfurique-phosphorique. Il a été vérifié:

— que les variations d'acidité sulfurique d'une part, phosphorique d'autre part, sont sans action sur l'intensité de la coloration;

— que le benzoate d'ammonium, réducteur de l'acide permanganique, ne réduit pas l'acide chromique formé dans l'oxydation, alors que l'acide chlorhydrique[4] n'est pas dénué d'action réductrice lorsque l'on a affaire à de petites quantités de chrome.

— que des éléments d'alliage, tels que le zinc, le nickel ne gênent pas.

La figure 12 indique la droite d'une gamme d'étalonnage (appendice V).

Des séries d'essais ont été faites à l'aide d'une solution d'alun de chrome préparée de la manière suivante:

2.303 g d'alun de chrome sont dissous dans 100 ml environ d'eau; parfaire à 100 ml on dose le chrome par la méthode volumétrique classique à l'aide d'une partie aliquote de cette solution; prélever 10 ml de cette solution que l'on dilue au litre avec de l'eau.

Des volumes variables de cette liqueur chromique sont ajoutés au moment de l'attaque de la prise d'essai d'aluminium (voir gamme d'étalonnage, appendice V).

Les résultats de telles gammes faites à partir de l'alun de Cr (III) sont indiqués dans la figure 13.

Dosage du cobalt par la méthode au sel de nitroso-R

Diverses techniques de dosage du cobalt au moyen de ce réactif font appel à la séparation préalable de cet élément: après attaque sodique réductrice, l'insoluble contenant le cobalt est dissous en milieu acide et on sépare par l'ammoniaque, en milieu oxydant, le cobalt qui passe en solution. La réaction au sel de nitroso-R est faite ensuite en milieu cyanuré.

Ces séparations et ce milieu final, ont pour but en particulier d'éliminer le cuivre, réputé gênant pour le dosage du cobalt; ce fait est d'ailleurs révoqué en doute par HALL ET YOUNG[88] si la teneur en cuivre ne dépasse pas 12 mg et celle de cobalt 0.5 mg dans la prise d'essai, ce qui ne sera jamais le cas.

Bibliographie p. 559/560.

Des gammes d'étalonnage, faites par cette technique, ont conduit à des résultats mal échelonnés. Les séparations ci-dessus résumées conduisent à des résultats inconstants, et exposent à des pertes, et c'est pourquoi l'on a recherché un mode opératoire affranchi de telles opérations.

Selon le mode opératoire indiqué en appendice VI, la gamme d'étalonnage obtenue est reproduite dans la figure 14.

L'influence du *cuivre*, et celle éventuelle du *nickel* ont été étudiées systématiquement par introduction de ces deux éléments dans le milieu de la réaction.

A la prise d'essai aliquote de 10 ml; on ajoute 2.5 ml de solution de cobalt (réactif 3 de l'appendice VI, soit 0.5 % Cu de l'alliage) puis des volumes variables (jusqu'à 25 ml) d'une solution de sulfate de cuivre à 0.393 g/l SO_4Cu, 5 H_2O, soit au maximum 5 % Cu de l'alliage.

De même, dans une autre série, on ajoute des volumes variables d'une solution de sulfate de nickel (jusqu'à 25 ml) d'une solution de sulfate de nickel à 0.239 g/l SO_4Ni, 7 H_2O, soit au maximum 2.5 % Ni de l'alliage. Enfin, à des déterminations faites au moyen d'alliages exempts de cobalt (aluminium pur et No 1-2-3-4-6- et 7 de l'appendice XII, apportant les différents éléments d'addition de ces alliages), on ajoute une quantité constante (0.5 %) de cobalt.

Tous ces essais, vérifiant les conclusions de HALL ET YOUNG[38], ont permis de constater la fixité des mesures photométriques et par suite l'influence nulle des éléments d'alliage (cuivre et nickel).

Dosage du cobalt par la méthode à l'-isonitrosomalonyl-guanidine

Alors que les essais de dosage du cobalt par ce réactif, tentés dès l'abord, par le mode d'attaque utilisé dans la technique précédemment étudiée au réactif nitroso-R, avaient, à partir d'aluminium non allié, donné des résultats parfaits, l'on a constaté que le *cuivre*, élément d'alliage, conduit à des résultats erronés par défaut.

Le complexe de l'*iso*-nitroso-malonyl-guanidine et cobalt subit une décoloration proportionnelle à la quantité de cuivre.

A six prises d'essai de 20 ml, prélevées à partir d'une attaque de 1 g d'aluminium (*cf.* appendice VII, gamme d'étalonnage), ajoutons en effet 5 ml de solution de cobalt (à 1 ml = 0.1 mg Co, soit 0.5 % de l'alliage), et des volumes variables (0 à 25 ml) d'une solution de sulfate de cuivre (à 0.786 g/l SO_4Cu, 5 H_2O dont 1 ml = 0.2 mg Cu, soit au maximum 5 % Cu de l'alliage) et opérons la mesure selon le mode opératoire de l'appendice VII. La courbe de la figure 15 indique l'influence du cuivre sur la coloration.

Il apparaît donc que le cuivre, qui donne des complexes avec les nitrites[39], forme également avec l'*iso*-nitroso-malonyl-guanidine un ion complexe.

Celui-ci, d'ailleurs mentionné par HANDA ET DUTT[40], se comporte comme suffisamment stable pour inhiber partiellement la réaction de l'*iso*-nitroso-malonyl-guanidine avec les ions cobalt.

Des essais en vue de complexer le *cuivre* par différents réactifs, et ainsi de

rendre nulle son action vis-à-vis de l'*iso*-nitroso-malonyl-guanidine, étant restés infructueux, je me suis adressé aux nitrites eux mêmes.

Si, à 5 ml de solution de sulfate de cobalt (à 1 ml = 0.1 mg Co, soit 0.5 mg Co), l'on ajoute les quantités variables de cuivre prévues ci-dessus (soit 5 mg Cu au maximum), 25 ml d'une solution de nitrite de sodium à 20 g/l, puis 25 ml de réactif, 10 ml de solution d'acétate, 20 ml de solution de phosphate et 10 ml d'acide nitrique (*cf.* appendice VII), on constate que les chiffres lus par photométrie sont devenus bien constants d'un essai à l'autre; le cuivre a bien été complexé par le nitrite, et le réactif donne, avec le cobalt, des colorations identiques, quelle que soit la quantité de cuivre.

Mais en présence d'ions aluminium à provenir de l'attaque de l'échantillon, le nitrite réagit sur l'aluminium, avec dégagement de vapeurs nitreuses, et précipitation d'alumine:

$$2\ Al^{+3} + 6\ H_2O \rightleftarrows 6\ H^+ + 2\ Al(OH)_3$$

$$6\ H^+ + 6\ NO_2^- \rightleftarrows 3\ H_2O + 3\ NO + 3\ NO_2$$

(méthode de WYNKOOP ET SCHIRM pour le dosage de l'aluminium).

Cet écueil rend nécessaire la suppression du nitrite et par suite la séparation du cuivre avant que soit faite la réaction de l'*iso*-nitroso-malonyl-guanidine. Cette séparation est faite très commodément, et d'une manière suffisamment complète, selon l'attaque sulfurique-phosphorique décrite en appendice VII.

Le nickel ne gêne en rien la mesure colorimétrique du cobalt, ainsi que l'on s'en est assuré, au moyen d'essais réalisés en présence d'une quantité fixe de cobalt (0.5 % Co de l'alliage) et de quantités variables de nickel (2.5%Ni au maximum, soit 25 ml d'une solution à 0.478 g/l $SO_4Ni.7H_2O$).

De la même façon, si à des déterminations faites à partir d'alliages exempts de cobalt (aluminium pur et No 1-2-3-4-6 et 7 de l'appendice XII), apportant donc différents éléments d'alliages, on ajoute une quantité constante (soit 0.5 % de cobalt), on constate que toutes les mesures photométriques conduisent au même résultat.

Le mode opératoire proposé en appendice VII est donc bien général.

La droite de la figure 16 donne les points trouvés dans l'établissement des gammes d'étalonnage (appendice VII).

Le dosage direct du titane[9], par une méthode affranchie de séparations préalables, a été envisagée. Pour des quantités de titane variant jusqu'à 5 mg au maximum et pour une dilution finale de 250 ml, les résultats se groupent selon une droite (Fig. 17); si l'on cherche à abaisser les quantités de titane, par exemple en fixant le maximum à 0.60 mg (pour des solutions finales diluées à 50 ml ou 100 ml), ou à 2 mg (pour des solutions finales diluées à 100 ou 200 ml, les résultats cessent de se placer sur la droite. Il est donc recommandable de mesurer, par cette méthode, des quantités supérieures de titane non nettement inférieures à 1 mg, pour 100

Bibliographie p. 559/560.

ml du milieu final dans lequel se fait la mesure colorimétrique (LANGE[17], JEAN[41]).

La technique indiquée en appendice VIII comporte donc l'attaque, et la mesure directe du titane, sans aucune séparation intermédiaire; les dosages portent sur 5 mg Ti, correspondant au taux de 0.25 %, pour p.e. 2 g; la gamme d'étalonnage est indiquée dans la figure 17.

Dans divers essais, on a ajouté, au milieu de la mesure de la fiole de 250 ml, 5 ml d'acide phosphorique (1.7) au demi, afin de masquer la coloration éventuelle du fer de l'alliage. La teinte de l'acide pertitanique est affaiblie légèrement, ainsi que cela est bien connu, mais inversement, la présence de 2 % de fer dans l'alliage n'a aucun retentissement sur la mesure du titane, si l'on compare les résultats des dosages en présence ou en l'absence d'acide phosphorique. Ceci vient appuyer l'affirmation de LANGE[17], selon laquelle, en lumière monochromatique, le fer ne présente qu'une absorption propre très faible. Il est donc inutile, et même nuisible, d'ajouter de l'acide phosphorique au milieu du dosage.

A différents alliages, apportant divers éléments d'addition (aluminium pur et No 1-2-3-4-6, appendice XII), on a ajouté une quantité constante (5 mg) de titane. Le résultat des mesures est constant, indiquant par là l'absence d'influence des divers éléments d'alliage. De même, à l'un de ces métaux (No 3) on a ajouté 1 % de chrome d'une solution de sel de chrome; l'influence de cet élément d'alliage est également nulle, bien que LANGE[17] la mentionne.

Dosage du bismuth

La méthode de BUSSEW[33] de séparation du bismuth à l'état métallique, dès l'attaque des alliages, s'applique avec succès. Elle est suivie de la mesure colorimétrique du bismuth à la thiourée[32], dont la courbe d'absorption est donnée dans la figure 18.

J'ai vérifié que, par introduction d'une solution chlorhydrique de bismuth (0 à 5 ml de solution à 1 ml = 1 mg Bi) à 1 g d'aluminium, la totalité du bismuth est bien ainsi séparée, celui-ci étant mesuré par la technique colorimétrique indiquée en appendice IX. A cet effet, une gamme directe est d'abord faite selon la technique: gamme d'étalonnage (Fig. 19).

Les même quantités de bismuth étant introduites avec l'aluminium dans l'attaque chlorhydrique initiale, on dose le bismuth selon le même mode opératoire (op. 6 et 7):
après op. 2; puis dans une autre série d'essais: après op. 4, enfin après séparation finale sous forme de phosphotungstate de bismuth-thiourée.

Enfin, une gamme témoin est faite par précipitation de 0-1-2-3-4-5 mg de bismuth (de la liqueur nitrique de bismuth (8) sous forme de phosphotungstate de bismuth-thiourée (op. 5 du mode opératoire) et dosage colorimétrique.

Ces quatre séries conduisent à la courbe de dosage unique de la figure 19, identique à celle de la gamme.

A remarquer que cette courbe n'est pas confondue avec une droite, bien qu'elle ne s'en écarte que fort peu.

Bibliographie p. 559/560.

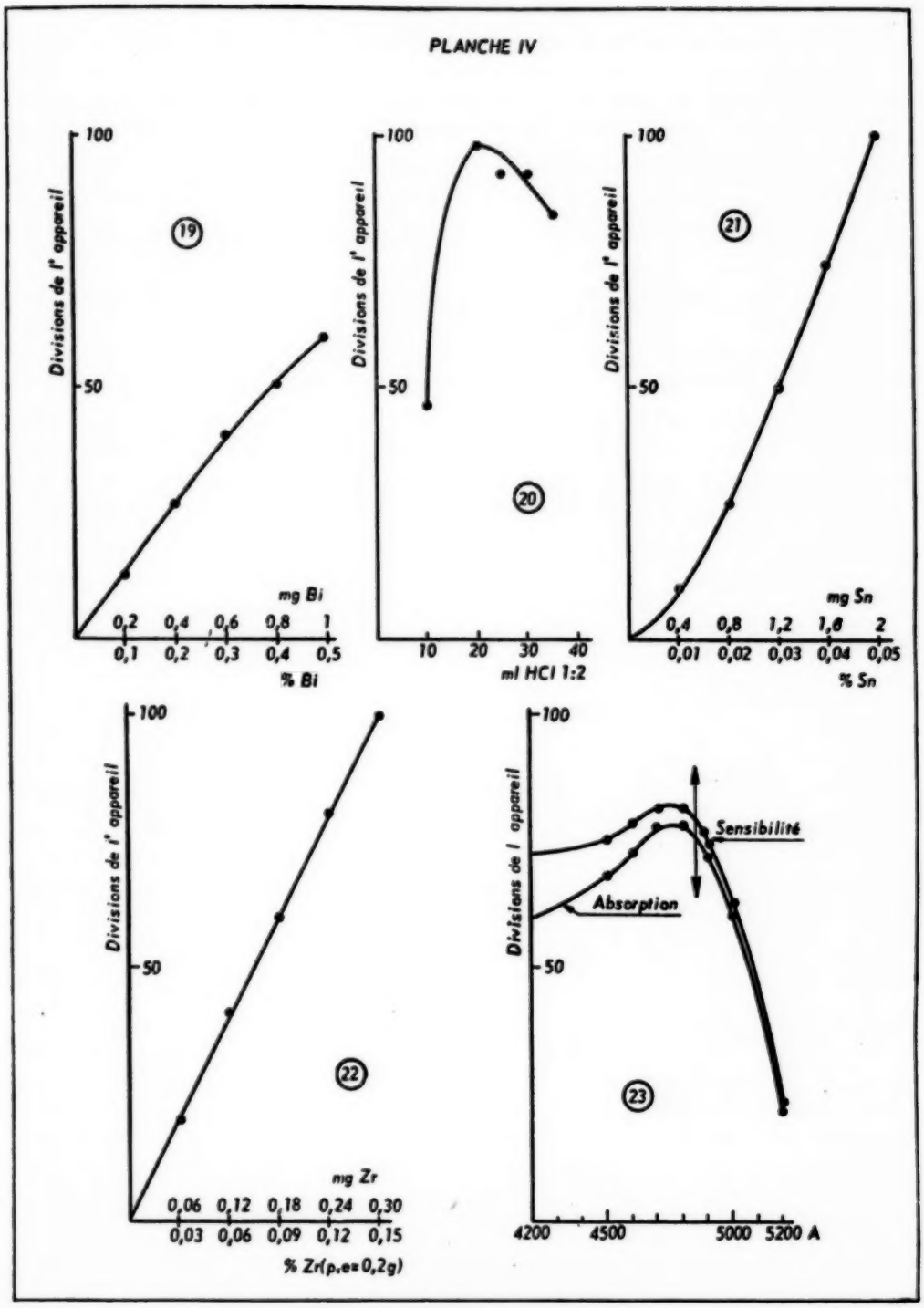


Fig. 19. Dosage du bismuth
Fig. 20. Dosage de l'étain. Influence de l'acidité
Fig. 21. Dosage de l'étain
Fig. 22. Dosage du zirconium
Fig. 23. Courbe d'absorption du complexe *para*-diméthylamino-azo-phényl-arsinique du zirconium

La précipitation du bismuth avec la thiourée et l'acide phosphotungstique doit être faite en milieu nitrique (en particulier, non en milieu sulfurique), et compte tenu des concentrations indiquées dans le mode opératoire. Faute de l'observation de ces conditions, la séparation du phosphotungstate de bismuth-thiourée peut être incomplète, et, dans la mesure colorimétrique finale, de l'acide tungstique peut se former et précipiter.

Dosage de l'étain

La méthode néphélométrique de dosage de l'étain au cupferron antérieurement décrite[34] a donné lieu à quelques vérifications de détail.

Des précipitations parasites se sont produites lors du développement du complexe (cupferron-étain), et de la mesure néphélométrique finale (*cf.* appendice X, op. 7). Ce phénomène, qui n'est pas en rapport avec la formation de la combinaison stannique du cupferron, est dû à celle d'un complexe insoluble du cupferron avec l'acide silico-tungstique. Il cesse de se produire — si l'on diminue le volume du réactif au cupferron (2 ml et non 5 ml comme prévu antérieurement, *cf.* appendice X op. 7);

— si l'on déplace l'équilibre entre l'acide silico-tungstique et le cupferron par addition d'hexaméthylène-tétramine, laquelle, donnant un complexe soluble en milieu acide avec l'acide silico-tungstique, inhibe l'action de ce dernier sur le cupferron;

— enfin si l'on augmente l'acidité chlorhydrique du milieu final, qui passe de 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18, au demi) pour 500 ml[34], à 20 ml de cet acide au demi pour 250 ml de volume final.

L'acidité chlorhydrique finale exerce d'ailleurs une influence propre sur la sensibilité de la mesure néphélométrique. Ainsi, après précipitation de 2 mg d'étain (IV) par l'acide silico-tungstique et l'hexaméthylène-tétramine, redissolution de ce complexe (op. 5 et suivantes de l'appendice X), on fait varier l'acidité chlorhydrique du milieu final (de 10 à 35 ml d'acide chlorhydrique (1.18) 1:2): l'optimum se situe à 20 ml de cet acide (1:2) pour le milieu final dilué à 250 ml (Fig. 20).

La précipitation de l'étain sous forme de silico-tungstate d'hexaméthylène-tétramine et d'étain, qui procure une séparation spécifique de l'étain, est bien complète, ainsi qu'il a été vérifié dans de nombreux exemples: en aucun cas, il n'a été constaté la présence d'étain dans le liquide séparé.

A l'aide de ces résultats, il reste à amener l'étain de l'alliage, après attaque de celui-ci, sous une forme telle qu'il puisse être séparé des autres éléments l'accompagnant sous la forme du silico-tungstate double d'hexaméthylène-tétramine et d'étain.

Des essais tendant à appliquer la méthode de séparation hydrolytique n'ont pas abouti, en raison de la précipitation d'alumine. On a eu cependant l'occasion de vérifier à nouveau que cette méthode d'hydrolyse[34]; (au moyen du réactif

phosphorique) conduit à la séparation quantitative de l'étain.

Un mode d'attaque de l'alliage et de séparation préliminaire de l'étain consiste à attaquer en milieu perchlorique, et à insolubiliser la silice et l'acide méta-stannique[42].

L'étain ne se trouve pas ainsi *quantitativement* insolubilisé à l'état d'oxyde stannique. De petites quantités d'étain (Sn $\leqslant$ 2 mg, soit 0.05 % Sn pour p.e. 4 g d'alliage) sont très incomplètement insolubilisées et échappent en partie à la mesure. Différentes séries d'essais ont été faites au moyen de prises d'essai d'aluminium pur auxquelles l'étain a été additionné à l'aide d'un alliage-mère d'aluminium à 6 % d'étain, la prise d'essai totale étant 4 g; l'attaque a été faite par les acides perchlorique et nitrique, suivie de l'insolubilisation et de l'attaque fluorhydrique. Le résidu a été traité par fusion sodique et les analyses poursuivies selon la technique (appendice X, op. 3 et suivantes). Les valeurs trouvées par les mesures néphélométriques sont nettement inférieures à celles que donne la gamme d'étalonnage (appendice X), montrant ainsi que la séparation perchlorique initiale est incomplète.

La séparation, après attaque, sous la forme de sulfure stannique, a été faite initialement au moyen de réactifs de précipitation: thioacétamide, thioformamide, acide thioacétique de préférence à l'hydrogène sulfuré.

La thioacétamide est employée par FLASCHKA ET JAKOBLJEVICH[43] en vue du dosage de l'étain. L'on a pu répéter avec succès la technique pondérale des auteurs, qui emploient comme entraîneur le mercure, pour des quantités d'étain variant de 100 à 15 mg. En vue de la séparation ultérieure sous la forme du silico-tungstate complexe, j'ai fait appel, non au mercure, mais au cuivre comme adsorbant du sulfure d'étain. En dépit d'une étude systématique des conditions de précipitation du sulfure par la thioacétamide, et en particulier de l'acidité chlorhydrique (variant de 2 à 10 % dans le milieu de précipitation), la séparation de l'étain pour des quantités égales et inférieures à 2 mg n'a jamais pu être obtenue totale.

La thioformamide, appliquée comme réactif de précipitation par GAGLIARDI ET LOIDI[44] à l'arsenic et au cuivre, conduit, contrairement au réactif précédent, à la séparation quantitative de l'étain.

Il en est de même de l'acide thioacétique.

Ces deux derniers réactifs, le premier en particulier que l'on peut se procurer dans le commerce, ont été initialement retenus. La précipitation du sulfure d'étain doit pour être complète à l'aide de ces réactifs être faite en milieu très peu acide: après attaque chlorhydrique du métal, évaporer jusqu'à début de cristallisation, afin de chasser la majeure partie de l'acide; reprendre par de l'eau et amener à pH 1.3 environ en présence de bleu de thymol; ajouter le réactif (3 ml d'acide thioacétique préalablement neutralisé par l'ammoniaque, ou 5 ml d'une solution de thioformamide 5 %); porter à l'ébullition et laisser reposer (une nuit).

Si l'alliage contient, comme élément d'addition, du titane, celui-ci précipite,

Bibliographie p. 559/560.

dans ce milieu d'aussi faible acidité, sous forme de bioxyde de titane TiO_2, et se trouve enrobé dans le précipité de sulfure d'étain, et de soufre. Dans la fusion sodique, qui fait suite, il se forme le stannate et le titanate alcalins, solubles en milieu alcalin.

La séparation de l'étain sous forme de silico-tungstate complexe d'étain et d'hexaméthylène- tétramine se fait, à nouveau, en milieu très peu acide (pH 1.3), d'où nouvelle hydrolyse du bioxyde de titane et entraînement de celui-ci dans le précipité du complexe stannique. Ce précipité étant dissous en milieu acide, le sel titanique réagit, avec le sel stannique, et pour son propre compte, avec le cupferron, d'où résultats erronés par excès.

Afin d'éviter l'hydrolyse du titane, la formation du sulfure stannique doit avoir lieu en milieu d'acidité suffisante. Dans de tels milieux, la précipitation de l'étain sous forme de sulfure n'est pas complète; ce fait a été observé avec la thioformamide, réactif utilisé dans les essais évoqués, et qui est si rapidement détruite, en présence d'une acidité élevée, que sa concentration est insuffisante pour assurer la précipitation complète de l'étain.

Le sulfure de sodium échappe à cet inconvénient. L'optimum d'acidité a été déterminé tant en vue de la précipitation totale de l'étain que de l'inhibition de l'hydrolyse du sel titanique en bioxyde insoluble; les conditions de cette précipitation sont consignées dans le mode opératoire proposé.

Deux séries de dosages ont été faites selon ce mode opératoire (gamme d'étalonnage).

Dans l'une, on a ajouté à chaque terme, à l'aide d'une liqueur titrée de titane, des quantités de cet élément telles qu'elles correspondent à un taux de 0.5 % Ti de l'alliage. L'autre gamme était exempte de titane. La courbe de dosage de l'une et l'autre gammes se sont pratiquement confondues (Fig. 21), et ne diffèrent pas de celle que l'on obtient dans la précipitation par la thioformamide, en l'absence de titane dans l'alliage.

Conjointement au mode de séparation de l'étain décrit ci-dessus, deux réactifs différents tendant au même but ont été envisagés: le thiocarbamate d'ammonium, comme réactif de sulfuration, et le tannin.

L'attention a été attirée sur le premier par une récente publication de WIBERG ET BAUER[45]. Dans le milieu d'acidité convenable à la séparation du titane et de l'étain, il procure une précipitation totale de l'étain; la quantité de réactif utilisée doit être relativement massive (1 g, soit 10 ml d'une solution à 10 %), et celui-ci doit être versé dans le liquide, où l'on veut séparer l'étain, préalablement refroidi à l'ambiante; à chaud ou à l'ébullition, en effet, le thiocarbamate d'ammonium est si rapidement décomposé qu'il n'en subsiste pas une concentration suffisante pour assurer la précipitation complète du sulfure stannique.

La préparation du thiocarbamate d'ammonium est aisée, et son emploi pourrait être retenu, et même généralisé à des métaux autres que l'étain; dans le cas actuel cependant, il n'offre en fait aucun avantage qui le fasse préférer au sulfure de sodium.

Bibliographie p. 559/560.

Le tannin, comme réactif analytique, est employé par les auteurs anglais, et, en particulier, en vue de la séparation et du dosage de l'étain, par HOLNESS ET SCHOELLER[46]. La séparation de l'étain dans le cas particulier des alliages d'aluminium n'a pas fait l'objet de publication de ces auteurs, et, utilisant les milieux, oxalatés en particulier, décrits pour les laitons, les bronzes et les zincs, l'on n'est pas parvenu à obtenir la totalité de l'étain, ni sa séparation sélective, en présence de titane.

Essais de dosage de l'étain par l'acide phénylarsénique[47]

Des essais ont été tentés en vue d'appliquer l'acide phénylarsénique au dosage néphélométrique de l'étain.

A des doses variables d'étain (au maximum 1 mg), en milieu chlorhydrique, on ajoute 10 ml de réactif phénylarsinique (solution aqueuse à 25 g/l) et complète à 50 ml en fiole jaugée; l'optimum d'acidité chlorhydrique est de 1 à 1.5 ml d'acide chlorhydrique (1.18) pour 50 ml du milieu final, cette quantité d'acide étant ajoutée après avoir neutralisé le milieu contenant l'étain en présence de bleu de thymol (pH 1.3 environ). Par cette méthode, les courbes de dosage sont comparables à celles que l'on obtient avec le cupferron. Mais on constate qu'après les opérations que nécessite la méthode analytique, les résultats sont très erronés par excès, fait que l'on doit attribuer à une action du réactif sur le platine entraîné en très petite quantité lors de la fusion sodique des sulfures calcinés. La dissolution directe des sulfures, d'autre part, conduit à des résultats légèrement erronés par défaut. Les essais dans cette voie n'ont donc pas été poussés plus avant.

Essais de dosage par l'acide p-*diméthylamino-azo-phénylarsinique*

Ce réactif précipite l'étain dans des milieux d'acidité relativement faible, de l'ordre de 1.5 ml d'acide chlorhydrique (1.18) pour 100 ml du volume final[48,12]. La réaction est très sensible et les gammes ont porté sur 0.5 mg Sn au maximum.

Le liquide contenant l'étain en milieu chlorhydrique est neutralisé jusqu'à virage au rose du bleu de thymol (pH 1.3 environ); diluer à 50 ml environ. On porte à l'ébullition et on ajoute 10 ml de réactif arsénié (*cf.* appendice XI, dosage du zirconium). Porter à l'ébullition une minute, laisser reposer (plusieurs heures). En suivant la méthode de travail applicable au dosage du zirconium*, on dissout le précipité sur creuset filtrant par trois fois 10 ml du mélange suivant:

Hydroxyde de sodium (400 g/l)	30 ml
Eau	150 ml
Acétone	100 ml

en lavant à l'eau chaude entre chaque lavage; on lave le creuset avec quelques ml d'acide chlorhydrique (1.18, au demi) chaud, puis à l'eau chaude. L'ensemble

* *cf.* infra.

des liquides colorés jaune orangé sont dilués à 500 ml en fiole jaugée et l'on procède aux mesures photométriques (λ = 485 mμ).

Les courbes obtenues pour 0.1 à 0.5 Sn sont très sensiblement des droites.

Le dosage de l'étain par cette méthode dans les alliages d'aluminium s'appliquerait selon le mode opératoire suivant.

La prise d'essai de 0.5 g est attaquée par 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18, au demi), oxyder par quelques gouttes d'eau oxygénée (10 vol.). Evaporer jusqu'à début de cristallisation; reprendre par 35 à 40 ml d'eau, filtrer (sur filtre bande bleue) en recueillant le filtrat en bécher de 100 ml. Diluer à 50 ml environ.

Neutraliser jusqu'à virage au rose du bleu de thymol. A ce point, on a ajouté dans différents essais: 1 ml d'acide chlorhydrique (1.18, au demi) ou 2 ml de cet acide au demi, en excès. La méthode de précipitation ci-dessus, suivie de la mesure colorimétrique, est ensuite appliquée. Des quantités d'étain atteignant au maximum 0.5 mg (soit 0.1 % Sn de l'alliage) ont pu ainsi être dosées.

L'écueil du procédé réside en la faible acidité nécessaire pour la précipitation quantitative de l'étain au moyen du réactif arsénié. A pH 1.3 (virage du bleu de thymol), le risque est encouru de la précipitation d'alumine qui adsorbe le réactif, d'où résultats trop élevés en étain. Si l'on vient à augmenter l'acidité chlorhydrique du milieu (acidité de 1 % ou de 2 %), l'étain cesse d'être précipité en totalité.

Pour ces raisons, cette méthode a dû être abandonnée.

Dosage du zirconium

Le travail de HAYES ET JONES[37] et qui fait emploi de l'acide *p*-diméthylamino-azophénylarsinique a été appliqué selon le mode opératoire indiqué en appendice XI.

En l'absence de *titane*, le mode opératoire des auteurs, tel qu'il est indiqué en appendice XI, abstraction faite de l'emploi de l'acide succinique, est extrêmement simple, et donne d'excellents résultats.

Le titane précipite avec le zirconium, mais non quantitativement, ainsi qu'on l'a observé maintes fois au cours de cette étude. Le complexe qu'il forme avec le réactif arsénié se redissout partiellement sur filtre dans la solution chlorhydrique au 1/100 de lavage, et il est en outre difficile à redissoudre par la solution sodique acétonique.

En dépit de très nombreux essais, il a été impossible de complexer le titane par l'eau oxygénée selon les indications des auteurs cités ci-dessus. En effet, le titane ne cesse de précipiter avec le réactif arsénié que s'il est intégralement amené à l'état d'acide pertitanique. Or, ceci implique un léger excès d'eau oxygénée libre dans le milieu, car, si l'on vient à prolonger l'ébullition afin de détruire l'eau oxygénée aussi complètement que possible, l'acide pertitanique est lui-même rétrogradé à l'état de sel de Ti(IV), qui précipite avec le réactif arsénié en même temps que le zirconium. Laisser d'autre part de l'eau oxygénée libre dans le milieu

Bibliographie p. 559/560.

où l'on va ajouter le réactif arsénié a pour conséquence que le zirconium ne précipite plus quantitativement. En effet l'eau oxygénée, même à l'état de traces, détruit et décolore le réactif arsénié; mais en outre, car il subsisterait cependant une quantité suffisante de réactif arsénié pour précipiter le zirconium en totalité, le zirconium est lui-même oxydé par l'eau oxygénée[49] sous une forme non précipitable à l'état de complexe arsénié organique.

Il faudrait donc détruire par ébullition l'eau oxygénée en totalité, sans que cependant l'acide pertitanique subît aucune réduction, ce qui s'est avéré irréalisable.

A noter, que le zirconium se trouve complexé dans de nombreux milieux[36, 50, 51] et que, par exemple, en milieu contenant des ions sulfuriques, nitriques, phosphoriques, oxaliques, fluorhydriques, acétiques, cet élément cesse de précipiter avec le réactif arsénié.

Des essais tendant à séparer le titane par extraction au tétrachlorure du complexe de l'acide pertitanique avec *l'orthoxyquinoléine*[52], en milieu tamponné par un borate, ce dernier ne gênant pas la précipitation ultérieure du zirconium par le réactif arsénié, sont restés sans succès. L'oxine en effet soustrait du milieu, à la fois le titane mais aussi, à la faveur d'un entraînement d'aluminium, une partie du zirconium, et les chiffres trouvés par précipitation de ce dernier par le réactif arsénié, et dosage colorimétrique ultérieur, sont très nettement erronés par défaut.

Le carbonate de guanidine précipite le titane en milieu peu acide et tamponné (pH 4.4 virage du rouge de méthyle)[53]. Ce réactif ne gêne pas le dosage ultérieur du zirconium par le *p*-diméthyl-amino-azo-phénylarsinate, contrairement d'ailleurs au nitrate de guanidine, lequel très vraisemblablement par ses ions nitriques, décolore entièrement le réactif arsénié et empêche la précipitation du zirconium.

Les essais ont comporté la précipitation du titane à différents pH (pH 4.4 virage du rouge de méthyle; pH 3.6 indicateur vert de bromocrésol; pH 3.25, indicateur jaune de diméthyle; et à pH rendus plus acides par additions de doses variables d'acide chlorhydrique après virage de ces indicateurs), et en milieu tamponné au borate de sodium. A pH 4.4, lorsque sont en présence: l'aluminium, le titane et le zirconium, une précipitation d'alumine se produit, en même temps que celle du complexe titanique, et un entraînement de zircone intervient, qui rend erroné par défaut le dosage ultérieur du zirconium. Si, afin d'éviter ce phénomène l'on diminue le pH (au-dessous de 3.6), le titane n'est plus séparé que partiellement, et les chiffres trouvés au dosage ultérieur du zirconium sont erronés par excès.

La séparation du titane s'étant avérée impossible par les procédés sus-dits, j'ai tenté de séparer le zirconium. Dans ce dessein, j'ai fait appel à *l'acide phtalique*[54] après avoir vérifié que de petites quantités de cet acide ne gênent pas la précipitation ultérieure du zirconium par l'acide *p*-diméthylamino-azo-phénylarsénique, et le dosage colorimétrique ultérieur du zirconium.

Bibliographie p. 559/560.

Selon la technique des auteurs[54], les précipitations de 50 et de 25 mg de zirconium, à l'état de phtalate, avec pesée après calcination sous forme de zircone, conduisent à de bons résultats: la séparation du zirconium est donc quantitative pour ces doses de zirconium. Mais si l'on opère en présence de 2 g d'aluminium, pour précipiter 5 mg de zirconium, quantité de l'ordre de grandeur de celle qui interviendrait dans l'analyse des alliages légers, on constate que la précipitation du zirconium par le phtalate est incomplète. La technique opératoire est succinctement la suivante: précipitation du zirconium par l'acide phtalique en milieu d'acidité chlorhydrique voisine de 0.3 *N*, filtration, redissolution du précipité par l'acide chlorhydrique (en s'aidant de quelques gouttes d'acide chlorique), enfin, à l'aide d'une partie aliquote de ce liquide, précipitation par l'acide *p*-diméthylamino-azo-phénylarsénique et mesure photométrique ultérieure. Les dites mesures font apparaître de nets déficits en zirconium.

On a vu que certains diacides, tels que l'acide oxalique, complexent le zirconium vis-à-vis du réactif arsénié. Par suite l'on peut rechercher si l'acide phtalique, qui ne précipite pas le zirconium dans le milieu chlorhydrique d'acidité environ normale de la précipitation par le réactif arsénié, complexerait le titane vis-à-vis du réactif arsénié. On précipite 0.3 mg de zirconium, en milieu chlorhydrique selon la technique habituelle (sans addition d'acide succinique *cf.* appendice XI) par l'acide *p*-diméthylamino-azo-phénylarsinique, et on procède à la mesure photométrique.

Le même essai est fait, avec introduction de 0.4 g de phtalate acide de potassium; on trouve le même chiffre par la mesure photométrique.

Enfin, même essai avec 0.3 mg Zr; 1.2 mg Ti et 0.4 g de phtalate acide de potassium; la filtration du complexe rouge du zirconium étant faite après une demie heure de dépôt, on trouve le même chiffre à la lecture photométrique. Mais pour un temps de dépôt plus prolongé, le chiffre trouvé est erroné par excès, il y a eu précipitation de titane.

L'acide phtalique freine donc la précipitation du complexe du titane et de l'acide *p*-diméthylamino-azo-phénylarsénique mais sans l'empêcher complètement.

L'acide succinique, l'acide malonique, l'acide glutamique, sont signalés par CONNICK ET MCVEY[51], comme ne donnant que des complexes peu stables avec le zirconium. L'acide complexant légèrement le titane, on a donc recherché si *l'acide succinique* serait capable de complexer le titane en présence du zirconium, et ainsi d'empêcher la précipitation du titane par le réactif arsénié, sans nuire à celle du zirconium. C'est ce que l'expérience a vérifié.

L'addition, au milieu de précipitation du zirconium, de 1 g d'acide succinique, suffit pour empêcher la précipitation du titane, jusqu'à une dose de 1.2 mg de titane (soit 0.6 % Ti pour la prise d'essai de 0.2 g d'alliage), et sans que la précipitation et le dosage ultérieur du zirconium conduisent à des erreurs.

Une gamme d'étalonnage est faite selon la technique indiquée en appendice XI, sans addition d'acide succinique.

Bibliographie p. 559/560.

La même gamme est faite en ajoutant dans chacun des termes 1.2 mg Ti, avec introduction de 1 g d'acide succinique.

On obtient dans l'un et l'autre cas la même droite de dosage (Fig. 22).

Inversement, si en présence d'une quantité constante de 0.3 mg de zirconium, on ajoute dans une série d'essais des doses croissantes de titane, atteignant au maximum 1.2 mg Ti, on trouve aux mesures photométriques le même résultat: le titane ainsi cesse de perturber la détermination du zirconium.

Une série de 12 alliages légers contenant de 0.03 à 0.10 % de zirconium ont ainsi été analysés par la méthode indiquée appendice XI, et également par la même méthode mais sans addition d'acide succinique (ces alliages ne contenant pratiquement pas de titane). Les résultats des uns et des autres dosages sont absolument identiques. Ces même alliages, analysés dans d'autres laboratoires, par la méthode pondérale au phosphate, ont conduit à des résultats en bon accord avec ceux qu'ont donnés les mesures par la méthode photométrique ici étudiée.

La courbe d'absorption et de sensibilité du complexe coloré est donnée dans la figure 23, la longueur d'onde adoptée pour les mesures étant donc 485 mμ.

Dosage néphélométrique du zirconium par l'acide phénylarsinique[55]

Des quantités atteignant 5 mg de zirconium peuvent être dosées par néphélométrie au moyen de l'acide phénylarsinique, réactif de précipitation du zirconium.

On ajoute à la solution de zirconium à doser: 40 ml d'eau environ, 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18), 5 ml d'eau oxygénée à 10 vol. (pour complexer le titane éventuellement présent) et 20 ml de solution d'acide phénylarsinique à 25 g/l; compléter à 100 ml en fioles jaugées. Mesurer en λ = 800 mμ après 2 h de repos.

Les quantités de zirconium compatibles avec ce dosage sont trop élevées en vue de l'application recherchée de la détermination du zirconium dans les alliages légers. Mais surtout les suspensions du complexe de l'acide phénylarsinique et du zirconium sont assez instables. La courbe de dosage est loin d'être une droite, et la sensibilité de la mesure diminue beaucoup pour les faibles quantités de zirconium.

Pour ces raisons, les essais dans cette voie n'ont pas été poussés plus avant.

Dosage néphélométrique par l'acide p-*hydroxyphénylarsinique*[35,56]

Cette méthode donne lieu aux mêmes remarques que la précédente.

A ces quantités de zirconium atteignant 5 mg, on ajoute: 20 ml d'eau, 20 ml d'acide chlorhydrique (1.18), 5 ml d'eau oxygénée (10 vol.), 5 ml de solution de gomme arabique à 1 %; refroidir et ajouter 10 ml de solution d'acide *para*hydroxyphénylarsinique à 50 g/l. Compléter à 100 ml en fiole jaugée. Mesurer au photomètre λ = 800 mμ après 2 h de repos.

Bibliographie p. 559/560.

La courbe obtenue s'écarte très fortement de la droite, dans le domaine des plus petites quantités de zirconium (en-dessous de 2.5 mg).

Ce mode opératoire peut s'appliquer aux alliages légers dont on attaquerait 2.5 par 40 ml d'acide chlorhydrique (1.18) au demi. Après filtration, neutralisation par la soude en présence de bleu de thymol, acidifier par 20 ml d'acide chlorhydrique (1.18) et poursuivre comme ci-dessus.

En raison du manque de stabilité des suspensions colloïdales, du peu de sensibilité de la méthode principalement dans les faibles teneurs en zirconium, les essais dans cette voie n'ont pas été poursuivis.

Dosage néphélométrique par l'acide mandélique[57]

Ce réactif ne se prête pas au dosage du zirconium sous cette forme, les suspensions se déposant très rapidement.

Dosage du zirconium par l'alizarine S[35]

La technique utilisée comporte l'attaque sodique de l'alliage. L'insoluble de cette attaque est mis en solution au moyen de l'eau régale et on précipite par l'ammoniaque. Le précipité est mis à nouveau en solution par l'acide nitrique; on ajoute un tampon dichloracétique (pH 1.3) et la solution d'alizarine S.

L'optimum de longueur d'onde pour les mesures a été trouvée à 520 mμ.

Cette méthode est moins sensible que celle qui fait usage de l'acide *p*-diméthylamino-azo-phénylarsinique; la stabilité de la teinte laisse à désirer. Aussi les essais n'ont-ils pas été poussés dans cette voie.

APPENDICE I

DOSAGE DU FER
MÉTHODE À L'ACIDE SULFOSALICYLIQUE
Fe $\leqslant$ 0.2 mg; Fe $\leqslant$ 2%Fe

Principe

L'acide sulfosalicylique donne une coloration bleue avec les ions ferriques, en milieu acide.

Réactifs particuliers

1. Tampon citrique — Solution de 21 g d'acide citrique dans 500 ml d'eau environ; ajouter 200 ml de liqueur normale d'hydroxyde de sodium; compléter au litre avec de l'eau.
2. Liqueur titrée d'acide sulfurique *N*/10.
3. Solution d'acide sulfosalicylique à 200 g/l.

Mode opératoire

Prise d'essai = 0.5 g d'alliage. Attaque: par 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18) *au demi*. Après attaque à douce température, filtrer pour séparer l'insoluble (cuivre réduit, silice) sur fiole jaugée de 100 ml; laver à l'eau tiède. Compléter à 100 ml avec de l'eau. Faire deux prises de 20 ml, les recevoir dans deux bêchers (100 ml). Oxyder l'une et l'autre prise par quelques gouttes d'eau oxygénée, porter à l'ébullition pour en détruire l'excès. Dans deux fioles jaugées de 250 ml, verser: 10 ml de

Bibliographie p. 559/560.

solution de citrate (1), 35 ml d'acide sulfurique *N*/10 (2). Puis ajouter le contenu de l'un des béchers dans chacune des fioles jaugées de 250 ml.

A l'essai, ajouter 5 ml de solution d'acide sulfosalicylique (3) puis compléter à 250 ml avec de l'eau.

Le témoin est complété à 250 ml, sans ajouter le réactif sulfosalicylique.

Mesure photométrique. Méthode des témoins variables $\lambda = 520$ mμ (cellule Sb).

Gamme d'étalonnage

a. Liqueur de sel de MOHR à 0.07 g/l (1 ml = 0.000.01 g Fe) (oxydée par l'eau oxygénée 100 vol. dont on décompose l'excès par ébullition).

b. Attaquer 2 g d'aluminium pur par 40 ml d'acide chlorhydrique (1.18) *au demi*, compléter avec de l'eau à 200 ml.

Dans 11 fioles jaugées de 250 ml, verser successivement: 10 ml de tampon citrique (1), 35 ml de liqueur SO_4H_2 *N*/10 (2), 10 ml de solution d'aluminium (b), puis: 0—10—20—30— etc . . . 100 ml de liqueur ferrique (a) enfin 5 ml de réactif sulfosalicylique (3).

Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Mesure photométrique. Méthode du témoin unique $\lambda = 520$ mμ, terme o étant versé dans la cuve de référence.

La gamme couvre jusqu'à 0.001 g de fer soit 1% Fe de l'alliage.

Précision: $\pm$ 2% en valeur relative.

APPENDICE II

DOSAGE DU FER
MÉTHODE DE L'ACIDE 7-IODO-8-OXYQUINOLÉINE-5-SULFONIQUE
Fe $\leqslant$ 0.5 mg; Fe = 2% Fe

Principe

Coloration verte des ions ferriques avec l'acide 7-iodo-8-oxyquinoléine - 5-sulfonique.

Réactifs particuliers

1. Tampon acétique: 170 g d'acétate de sodium et 75 ml d'acide acétique crist. par litre (pH = 4.6).

2. Solution aqueuse du sel de sodium de l'acide iodo-oxyquinoléine-sulfonique — (yatren) à 5 g/l (dissoudre à 70°).

Mode opératoire

Prise d'essai = 0.5 g d'alliage. Attaque: par 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18) *au demi*. Porter à l'ébullition. Ajouter 0.5 à 1 ml d'acide chlorique (d = 1.12) et porter à l'ébullition pour chasser le chlore. Filtrer en recevant en fiole jaugée de 100 ml, laver à l'eau tiède. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Faire deux prises de 10 ml que l'on reçoit en fioles jaugées de 250 ml. A l'une et à l'autre, ajouter 50 ml de tampon acétique (1).

Essai: à l'une, ajouter 50 ml de réactif (2). Compléter à 250 ml.

Témoin: compléter à 250 ml.

Mesure photométrique: Méthode des témoins variables $\lambda = 560$ mμ.

Gamme d'étalonnage

a. liqueur de sel de MOHR (1 ml = 0.000.01 g de fer).

Dissoudre 0.07 g de sel de MOHR dans 100 ml environ d'eau, oxyder par quelques gouttes d'eau oxygénée (100 vol.), puis ajouter quelques gouttes d'ammoniaque et porter à l'ébullition pour détruire l'excès d'eau oxygénée. Acidifier par l'acide sulfurique *N* et compléter au litre avec de l'eau.

b. Attaquer 0.5 g d'aluminium pur par 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18) *au demi*. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Bibliographie p. 559/560.

Dans 9 fioles jaugées de 250 ml, distribuer: 10 ml de solution d'aluminium (b), 50 ml de tampon acétique (1); 50 ml de réactif (2), puis respectivement: 0-5-10-15-20-25-30-40 et 50 ml de solution de fer (a). Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Mesures photométriques. Méthode du témoin unique $\lambda = 560$ mμ. Terme o versé dans la cuve de référence.

La gamme couvre jusqu'à 0.0005 g de fer, soit 1% Fe de l'alliage.

APPENDICE III

DOSAGE DU FER
MÉTHODE À L'ACIDE SULFO-PHÉNYL-PYRAZOLONE-CARBOXYLIQUE
Fe $\leqslant$ 0.5 mg = 2% Fe

Principe

Coloration *bleue* des sels ferriques avec l'acide sulfo-phényl-pyrazolone-carboxylique.

Réactifs particuliers

1. Tampon acétique — à 50 g d'acétate de sodium et 50 ml d'acide acétique crist. par litre.
2. Solution du réactif à 20 g/l (chauffer le produit dans de l'eau à douce température, diluer et filtrer avant usage).

Mode opératoire

Prise d'essai = 0.5 g d'alliage. Attaque par 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18) *au demi*. Après attaque à douce température, filtrer pour séparer l'insoluble (cuivre réduit, silice) sur fiole jaugée de 100 ml. Laver à l'eau tiède, compléter à 100 ml avec de l'eau. Faire deux prises de 10 ml, les recevoir dans deux béchers (100 ml). A chacune d'elles ajouter 4 à 5 gouttes d'acide chlorique (1.12), 20 ml d'eau environ et faire bouillir pour chasser le chlore.

Transvaser dans deux fioles jaugées de 200 ml, laver les béchers à l'eau; refroidir; ajouter 50 ml de tampon acéto-acétique (1), agiter, et *dans l'essai* ajouter *immédiatement* 10 ml de réactif (2). Compléter l'essai et le *témoin* (exempt de réactif) à 200 ml avec de l'eau.

Mesures photométriques. A faire après 30 min. environ d'attente. Méthode des témoins variables; $\lambda = 710$ mμ.

Gamme d'étalonnage

Les solutions d'aluminium sont celles que comporte la méthode au yatren (Al à 0.5 g pour 100 et Fe à 1 ml = 0.01 mg).

Dans 11 fioles jaugées de 200 ml, distribuer:
10 ml de solution d'aluminium; 0-5-10-15-20-25- etc ... 45-50 ml de solution de fer; 50 ml de tampon acéto-acétique (1);
et *immédiatement* 10 ml de réactif (2).
Compléter à 200 ml avec de l'eau.

Mesures photométriques $\lambda = 710$ mμ.

Méthode du témoin unique, terme o dans la cuve de référence. La gamme couvre jusqu'à 0.0005 g de fer, soit 1% de fer de l'alliage.

Précision: $\pm$ 2% en valeur relative.

Bibliographie p. 559/560.

APPENDICE IV

DOSAGE DU NICKEL

Ni $\leqslant$ 0.1 mg = 2% Ni

Principe

Le nickel donne, avec la diméthylglyoxime, en milieu citrique ammoniacal, et en présence d'un oxydant, le complexe Ni(IV)-diméthylglyoxime soluble, coloré en rose-orangé.

Réactifs particuliers

1. Solution de citrate d'ammonium — Dissoudre 500 g d'acide citrique dans 450 ml d'eau environ, ajouter 500 ml d'ammoniaque (0.925) compléter au litre avec de l'eau.
2. Réactif diméthylglyoxime — Dissoudre 1 g de diméthylglyoxime dans 500 ml d'ammoniaque (0.925), compléter au litre avec de l'eau.
3. Eau bromée ; 5 ml de brome, 20 g de bromure de sodium pour 2 litres.
4. Liqueur type de nickel; à 0.0478 g/l de sulfate de nickel $SO_4Ni.7H_2O$ (1 ml = 0.01 mg Ni).

Mode opératoire

A. *Alliages à moins de* 8% *Si*

Prise d'essai = 0.2 g. Attaque par: 20 ml d'eau, 5 ml d'acide sulfurique (1.85) au 1/2 et 5 ml d'acide phosphorique (1.7) au demi. Après attaque à douce chaleur porter à l'ébullition. Immédiatement, filtrer, laver à l'eau bouillante. Compléter le filtrat à 200 ml en fiole jaugée.

B. *Alliages à plus de* 8% *Si*

Prise d'essai = 0.2 g. Attaque (bécher 200) par 20 ml d'hydroxyde de sodium (150 g/l). Couvrir et chauffer pour amorcer l'attaque; laisser digérer à douce chaleur pendant 30 min., porter à l'ébullition 5 min. Diluer à 50 ml environ avec de l'eau, agiter. Ajouter 30 ml d'acide sulfurique (1.83) au 1/4. Porter à l'ébullition, filtrer et diluer le filtrat à 200 ml en fiole jaugée.

Du liquide de la fiole de 200 ml, prélever deux fois 10 ml que l'on reçoit dans deux fioles jaugées de 50 ml.

A l'une, *essai:* ajouter: 5 ml de solution de citrate (1), 10 ml de réactif diméthylglyoxime (2) et *immédiatement* 5 ml d'eau bromée (3). Compléter à 50 ml avec de l'eau.

A l'autre, *témoin*, ajouter les mêmes réactifs, le réactif à la diméthylglyoxime étant remplacé par 10 ml d'ammoniaque (0.92) *au demi*; compléter à 50 ml avec de l'eau.

Gamme d'étalonnage

Attaquer 0.2 g d'aluminium (exempt de nickel), selon le mode opératoire, et compléter *in fine* à 200 ml. Faire 11 prises d'essai de 10 ml chacune, que l'on reçoit dans autant de fioles jaugées de 50 ml.

A chacune d'elles ajouter: 0-1-2-3- ... etc ... 10 ml de liqueur de nickel (4) contenant respectivement:

0-0.01-0.02-0.03 ... etc ... 0.1 mg/Ni.

et correspondant respectivement à:

0-0.1-0.2-0.3 ... etc ... 1% Ni de l'alliage.

Ajouter, à chacune des fioles jaugées, les réactifs dans l'ordre indiqué dans le mode opératoire *essai*.

Mesures photométriques

Méthode du témoin unique pour la gamme, le témoin étant constitué par le

Bibliographie p. 559/560.

terme o de la gamme. Méthode des témoins variables pour les déterminations; $\lambda = 546$ mμ.

Précision: ± 1% en valeur relative.

APPENDICE V

DOSAGE DU CHROME

Cr ≪ 0.25 mg; Cr = 0.25% Cr.

Principe

Oxydation persulfurique formant l'ion Cr(VI). Destruction des ions MnO_4^{-2} formés par le benzoate d'ammonium. Mesure photométrique de la coloration du bichromate formé, avec la diphénylcarbazide.

Réactifs particuliers

1. Acide Spekker = acide sulfurique (1.83) 150 ml
   acide phosphorique (1.7) 150 ml
   Eau Q.S.P. 500 ml
2. Acide sulfurique (1.83) dilué au quart (1 vol. pour 3 vol. d'eau).
3. Acide phosphorique (1.7) dilué au cinquième (1 vol. pour 4 vol. d'eau).
4. Liqueur titrée de nitrate d'argent *N*/10.
5. Solution de sulfate de manganèse à 10 g/l.
6. Solution de benzoate d'ammonium à 2 g/l.
7. Solution de persulfate d'ammonium à 100 g/l.
8. Liqueur type de bichromate de potassium *N*/1000. Préparer une solution à 4.903 g de bichromate de potassium par litre. De cette solution, prélever 10 ml que l'on complète au litre avec de l'eau.

   1 ml = 0.000 0173 g Cr.
9. Réactif diphénylcarbazide. Dissoudre 1 g de diphénylcarbazide dans 75 ml d'alcool à 95°, ajouter 6 gouttes d'acide sulfurique (1.83) et compléter à 100 ml avec de l'alcool.

Mode opératoire

1. Prise d'essai = 0.5 g d'alliage. Attaque par 25 ml de mélange (1) en chauffant légèrement. L'attaque terminée, étendre à 100 ml environ avec de l'eau, filtrer sur filtre serré (bande bleue) en recevant dans une fiole jaugée de 200 ml. Laver le dépôt (silice) à l'eau chaude et parfaire à 200 ml.
2. Prise d'essai = 10 ml; recevoir dans un erlenmeyer (250 ml) . Ajouter:
   quelques gouttes de solution de sulfate de manganèse (5) si l'alliage ne contient pas cet élément;
   20 ml d'acide sulfurique au 1/4 (2);
   5 ml d'acide phosphorique 1/5 (3);
   1 ml de liqueur de nitrate d'argent *N*/10 (4);
   20 ml de solution de persulfate d'ammonium à 100 g/l (7).
3. Porter à douce ébullition; la coloration de l'anion permanganique apparaît. Laisser bouillir quelques minutes pour détruire l'excès de persulfate, puis, dans le liquide chaud, ajouter goutte à goutte de la solution de benzoate d'ammonium (6) en attendant 2 à 3 minutes entre chaque goutte, jusqu'à disparition complète de la couleur violette du permanganate.
4. Refroidir, transvaser en fiole jaugée de 300 ml.

   Ajouter 150 à 200 ml environ d'eau, agiter, puis 5 ml de réactif diphénylcarbazide, agiter (9). Compléter à 300 ml, agiter.

Gamme d'étalonnage

Attaquer 0.5 g d'aluminium (exempt de chrome) comme indiqué ci-dessus (op. 1).

Bibliographie p. 559/560.

Prélever 6 prises de 10 ml que l'on reçoit en erlenmeyers (250 ml). Ajouter respectivement:
Liqueur de bichromate (8): 0-2-4-6-8-10 ml
soit: 0-34.6-69.2-103.8-138.4-173 γ Cr.
0-0.138-0.276-0.414-0.552-0.69-% Cr de l'alliage.
Opérer ensuite selon opération 2 et suivantes.

Mesures photométriques
Méthode du témoin unique, témoin: essai 0 de la gamme $\lambda = 525$ mμ.
Précision: $\pm$ 3% en valeur relative.

APPENDICE VI

DOSAGE DU COBALT
MÉTHODE AU SEL DE NITROSO-R
Co $\leqslant$ 0.5 mg; Co = 2% Co

Principe
Coloration orangée avec le réactif nitroso-R.

Réactifs particuliers
1. Solution d'acétate d'ammonium à 200 g/l;
2. Solution aqueuse du sel de sodium de l'acide nitroso-R à 5 g/l;
3. Solution de sulfate de cobalt à 0.478 g/l $SO_4Co.7H_2O$ (1 ml = 0.1 mg Co).

Mode opératoire
Prise d'essai: 0.5 g. Attaque par: 10 ml d'acide perchlorique (1.6), 5 ml d'acide nitrique (1.33) et 20 ml environ d'eau. Chauffer légèrement, puis porter à douce ébullition. Compléter à 100 ml en fiole jaugée.
Faire deux prises d'essai aliquotes de 10 ml, que l'on reçoit en béchers (100 ml).
Essai: Ajouter 10 ml de solution d'acétate d'ammonium (1), 10 ml de réactif (2). Porter à *douce* ébullition une minute. Ajouter 5 ml d'acide nitrique (1.33). Porter à *douce* ébullition une minute.
Transvaser en fiole jaugée de 200 ml.

Témoin — Mode opératoire de l'essai, en omettant le réactif (2).

Gamme d'étalonnage
Prise d'essai: 0.5 g d'aluminium (exempt de cobalt), attaquer comme ci-dessus; compléter *in fine* à 100 ml en fiole jaugée. Faire 6 prises de 10 ml que l'on reçoit en béchers (100 ml). Ajouter solution type de cobalt (3)

0	1	2	3	4	5	ml
soit: 0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	% Co de la prise d'essai.

Opérer selon la technique *essai* ci-dessus.

Mesures photométriques. $\lambda = 565$ mμ. Pour la gamme, méthode des témoins uniques, témoin essai 0 Co. Pour les essais, méthode des témoins variables.
Précision: $\pm$ 1% en valeur relative.

APPENDICE VII

DOSAGE DU COBALT
MÉTHODE À L'*ISO*-NITROSO-MALONYL-GUANIDINE
Co $\leqslant$ 1 mg; Co = 2% Co

Principe
Coloration orangée avec le réactif nitroso-malonyl-guanidique.

Bibliographie p. 559/560.

Réactifs particuliers

1. Solution aqueuse d'*iso*-nitroso-malonyl-guanidine à 2 g/l.
2. Solution d'acétate d'ammonium à 500 g/l.
3. Solution de phosphate monoammonique à 100 g/l.

Mode opératoire

Prise d'essai = 1 g. Attaque par 15 ml d'acide sulfurique (1.83), 15 ml d'acide phosphorique (1.7) et 70 ml d'eau. Après attaque à douce chaleur, porter à l'ébullition. Immédiatement, filtrer, laver à l'eau bouillante. Compléter le filtrat à 200 ml en fiole jaugée. De ce liquide prélever deux fois 20 ml que l'on reçoit en fioles jaugées de 250 ml.

A l'une: *essai*, ajouter successivement et en *agitant:* de la soude (200 g/l) jusqu'à apparition du précipité d'alumine (environ 5 ml); acidifier en retour par l'acide sulfurique 2 *N* jusqu'à disparition de l'alumine (l'acide ajouté goutte à goutte et en agitant); 15 ml de réactif (1); 10 ml de solution d'acétate d'ammonium (2), 20 ml de solution de phosphate d'ammonium (3), puis 10 ml d'acide nitrique (1.33). Agiter et compléter à 250 ml avec de l'eau.

A l'autre — *témoin*, ajouter les mêmes réactifs, le réactif (1) étant omis.

Gamme d'étalonnage

Une prise d'essai de 1 g d'aluminium (exempt de cobalt) est attaquée comme ci-dessus. De la fiole jaugée de 200 ml prélever six prises aliquotes de 20 ml que l'on reçoit en fioles jaugées de 250 ml.

A chacune d'elles, ajouter respectivement, de la solution type de cobalt (réactif 3 du mode opératoire au sel nitroso R):

0	2	4	6	8	10 ml
soit: 0	0.2	0.4	0.6	0.8	1% Co de la prise d'essai et opérer

selon la technique *essai* ci-dessus.

Mesures photométriques. $\lambda = 460$ mμ. Pour la gamme, méthode du témoin unique, témoin essai 0 Co.

Pour les essais; méthode des témoins variables.

Précision: $\pm$ 1% en valeur relative.

APPENDICE VIII

DOSAGE DU TITANE

Ti $\leqslant$ 5 mg = 1% au maximum

Principe

Coloration de l'acide pertitanique formé par action de l'eau oxygénée.

Réactif particulier

Liqueur type de titane. Fondre en creuset de platine 1.668 g de bioxyde de titane TiO_2 avec 2 g environ de sulfate acide de potassium (bisulfate fondu). Reprendre la masse par 80 ml d'acide sulfurique (1.83) et 200 ml d'eau, en chauffant à l'ébullition jusqu'à dissolution complète. Compléter au litre en fiole jaugée (1 ml = 1 mg Ti).

Mode opératoire

Prise d'essai: pour Ti $>$ 0.5% : 0.5 g

0.25 $<$ Ti % $<$ 0.5% : 1 g

Ti $<$ 0.25% : 2 g.

Attaque par: 40 ml de lessive de soude à 100 g/l si la prise d'essai est de 1 g ou de 0.5 g — et 30 ml de lessive de soude à 200 g/l si la prise d'essai est de 2 g. Chauffer

Bibliographie p. 559/560.

légèrement. L'attaque terminée, reprendre par 60 ml d'acide sulfurique (1.83) au 1/10 et par 70 ml d'acide nitrique (1.33). Chauffer doucement d'abord, jusqu'à effervescence (attaque éventuelle du silicium graphitoïde), puis à l'ébullition afin d'obtenir une solution claire. Pendant l'ébullition, ajouter 25 à 30 ml d'acide sulfurique (1.83) au dixième (ceci pour éviter la précipitation de la silice).

Refroidir, filtrer sur filtre bande bleue, en recevant en fiole jaugée de 250 ml; compléter à 240 ml environ avec de l'acide sulfurique dilué au 1/10. Ajouter 2 ml d'eau oxygénée (10 vol.), et parfaire à 250 ml au moyen d'acide sulfurique —(1.83) dilué au 1/10.

Gamme d'étalonnage

Attaquer 6 prises d'essai de 0.5 g — 1 g ou 2 g d'aluminium (exempt de titane) (masse identique à celle de la prise d'essai d'alliage à analyser) et poursuivre les analyses selon le mode opératoire.

Avant d'ajouter l'eau oxygénée, distribuer respectivement: 0 1 2 3 4 5 ml de la solution type de titane

correspondant	0.05 — 0.10 — 0.15 — etc. . . . 0.25%	Ti pour p.e. = 2 g
respectivement	0.10 — 0.20 — 0.30 — etc. . . . 0.50%	,, ,, ,, = 1 g
à	0.20 — 0.40 — 0.60 — etc. . . . 1%	,, ,, ,, = 0.5 g

Après addition de l'eau oxygénée (10 vol. que l'on ne mettra pas dans le témoin 0) parfaire à 250 ml au moyen d'acide sulfurique dilué au dixième.

Mesures photométriques. $\lambda = 440$ mμ. Méthode de témoin unique, celui-ci étant l'essai 0 de la gamme.

Précision: $\pm$ 1% en valeur relative.

APPENDICE IX

DOSAGE DU BISMUTH

Bi $<$ 1 mg = 0.5%

Principe

Coloration jaune développée par la thiourée.

Réactifs particuliers

1. Lessive de soude à 200 g/l.
2. Acide nitrique 5 *N*.
3. Solution d'acide phospho-24-tungstique à 15 g/l.
4. Solution de nitrate de sodium à 7 g/l.
5. Solution de tartrate de sodium à 250 g/l.
6. Solution saturée de thiourée (130 à 140 g/l).
7. Réactif phénolphtaléine aqueux: 0.01 g de phénolphtaléine dissoute dans 1 ml de soude (1.33); diluer au moyen de 30 ml d'eau.
8. Liqueur type de bismuth — Préparée par attaque de 1 g de bismuth par l'acide nitrique, compléter au litre avec de l'eau (1 ml = 1 mg Bi).

Mode opératoire

1. Prise d'essai: 1 g. Attaque (en bécher 250) par le mélange suivant, fraîchement préparé: eau 30 ml; chlorhydrate d'hydroxylamine 1 g; et acide chlorhydrique (1.18) 10 ml.

Laisser attaquer à *froid*, et en refroidissant dans un bain d'eau si l'échauffement est notable. Aussitôt l'attaque terminée, filtrer *immédiatement*, laver à l'eau tiède (sur filtre bande rouge ø 90) (liquides à rejeter).

Dissoudre le précipité sur le filtre par l'acide nitrique (1.33 au 1/2) bouillant

Bibliographie p. 559/560.

2. Alcaliniser le liquide par l'ammoniaque (0.925), dont on ajoute 5 ml en excès, après avoir ajouté 1 à 2 ml d'eau oxygénée (10 vol.). Filtrer sur filtre bande blanche ø 90, laver à l'eau ammoniacale (5 ml d'ammoniaque et 2 ml d'eau oxygénée pour 100 ml) (filtrats à rejeter). (*cf.* Rem. 2).

3. Redissoudre le précipité sur filtre par l'acide chlorhydrique (1.18 au 1/2), ajouter 5 ml d'acide sulfurique (1.83) et chauffer jusqu'à émission des fumées sulfuriques blanches; reprendre par 20 ml d'eau, laisser déposer. Filtrer pour séparer le sulfate de plomb éventuellement apparu, laver à l'eau tiède. (Précipité à rejeter).

4. Précipiter à nouveau par l'ammoniaque et l'eau oxygénée (op. 2) (filtrats à rejeter). Le bismuth ici séparé peut être impurifié de petites quantités d'étain, d'antimoine ou de plomb (*cf.* Rem. 3).

5. Redissoudre par l'acide nitrique (1.33 au demi) bouillant (5 à 10 ml environ, laver par quelques millilitres d'eau bouillante). Neutraliser par la lessive de soude (200 g/l) (8), en présence de réactif phénolphtaléine (7). Ajouter 5 ml de solution saturée de thiourée (6), 5 ml de solution de nitrate de sodium (4), 5 ml d'acide phosphotungstique (3) et 15 ml d'acide nitrique 5 *N* (2). Le volume du milieu final ne doit pas dépasser 50 ml. Agiter* et laisser reposer (de préférence une nuit). Filtrer sur creuset filtrant (porosité 4), laver rapidement avec le minimum d'eau.

6. Attaquer le précipité sur filtre par quelques millilitres d'acide nitrique (d = 1.33 au 1/2) bouillant, laver à l'eau chaude, porter le filtrat à l'ébullition. Transvaser en fiole jaugée de 50 ml. Ajouter à ce liquide: 25 ml de solution de tartrate de sodium (5), neutraliser par la soude (1) en présence de phénolphtaléine (7). Compléter en fiole jaugée à 50 ml.

7. De ce liquide, prélever 10 ml que l'on reçoit en fiole jaugée de 50 ml, ajouter 10 ml d'acide nitrique 5 *N* (2), 25 ml de solution saturée de thiourée (6) et parfaire à 50 ml avec de l'eau.

Gamme d'étalonnage

Dans 6 fioles jaugées de 50 ml, distribuer successivement:
0 — 1 — 2 — 3 — 4 — 5 ml de liqueur bismuthique (8) (1 ml = 1 mg).
Ajouter: 25 ml de solution de tartrate de sodium (250 g/l) (5) compléter à 50 ml. Prélever 10 ml que l'on reçoit dans 6 fioles jaugées de 50 ml.
Distribuer: 10 ml d'acide nitrique 5 *N* (2) et 25 ml de solution saturée de thiourée (6). Compléter à 50 ml.

Mesures photométriques. λ = 460 mμ; méthode du témoin unique, celui-ci étant le 0 de la gamme.

Remarques

1. Le mode opératoire ci-dessus est général et s'applique en vue de la séparation totale du bismuth des éléments susceptibles de perturber le dosage.
Il n'est le plus souvent pas nécessaire de le suivre entièrement.

2. Si l'alliage ne contient pas de cuivre ni de plomb, après l'opération 2, continuer directement selon op. 6 et 7.

3. De même, en l'absence de plomb, d'antimoine, après l'op. 4, continuer selon op. 6 et 7.

Précision: ± 3% en valeur relative.

---

* Agiter vivement, et longtemps et amorcer la précipitation en frottant la paroi du bécher avec l'agitateur. Si le précipité tarde à apparaître, ajouter de nouveau 5 ml de solution de thiourée et 5 ml de solution phosphotungstique. Après précipitation, le liquide surnageant doit être incolore, et non coloré en jaune par du bismuth non précipité.

Bibliographie p. 559/560.

APPENDICE X

DOSAGE DE L'ÉTAIN

Principe

Formation du complexe silicotungstique-hexaméthylène-tétramine — Sn(IV), et mesure néphélométrique au cupferron.

Réactifs particuliers

1. Sulfure de sodium. Solution à 100 g/l.
2. Hexaméthylène-tétramine. Solution à 250 g/l.
3. Acide silicotungstique. Solution à 150 g/l.
4. Réactif au cupferron; dissoudre à *froid* 25 g de cupferron dans 425 ml d'eau. Ajouter 50 ml de solution de sulfite de sodium à 100 g/l et 25 ml d'ammoniaque. Filtrer. A préparer extemporanément.
5. Réactif au bleu de thymol. Dissoudre 0.1 g de colorant dans 15 ml environ d'eau, ajouter 4.3 ml d'hydroxyde de sodium *N*/20, chauffer légèrement. Après dissolution, diluer à 500 ml avec de l'eau.
6. Liqueur stannique type: attaquer 1 g d'étain dans 25 ml d'acide chlorhydrique (1.18), diluer et oxyder par l'eau oxygénée. Porter à l'ébullition pour détruire l'excès de ce réactif, compléter au litre avec de l'eau. Diluer cette solution au dixième: (1 ml = 0.1 mg) (à employer immédiatement après dilution).

Mode opératoire

1. Prise d'essai: 4 g.

Attaquer par 20 ml d'eau et 45 ml d'acide chlorhydrique (1.18) que l'on ajoute par fractions de 10 ml pour modérer l'attaque. Si l'alliage contient du cuivre, filtrer le précipité, laver à l'eau tiède. Oxyder par quelques gouttes d'acide chlorique (1.12), faire bouillir modérément afin de chasser le chlore. Refroidir.

2. Ajouter 100 ml d'eau et 20 ml de solution de sulfure de sodium (1). Chauffer à 70° environ. Laisser refroidir en agitant de temps en temps. Laisser le précipité se rassembler et déposer (4 à 5 heures ou mieux une nuit). Filtrer (filtre bande bleue Durieux), laver à l'eau chlorhydrique (20 ml d'acide chlorhydrique (1.18) et 1 à 2 ml de sulfure de sodium (1) par litre).

3. Sécher le filtre sommairement et le brûler en creuset de porcelaine. Terminer la calcination en creuset de platine. Ajouter dans celui-ci 1 à 2 g d'hydroxyde de sodium en pastilles. Fondre sans dépasser le rouge sombre.

4. Reprendre par l'eau chaude (70-80°). Transvaser en bécher (100) et laver le creuset de platine par 1 à 2 ml d'acide chlorhydrique (1.18 au 1/2), en chauffant légèrement. Joindre cet acide et l'eau de lavage au liquide sodique. Porter à l'ébullition, filtrer sur papier (bande blanche) laver à l'eau tiède (résidu sur filtre non à conserver).

5. Neutraliser le liquide par l'acide chlorhydrique (1.18 au 1/2) en présence de bleu de thymol (5), jusqu'au virage au rose (pH = 1.2).

Ajouter: 1 ml de solution d'hexaméthylènetétramine (2). Acidifier de nouveau si besoin par l'acide chlorhydrique (1.18 au 1/2). Ajouter 5 ml de solution d'acide silicotungstique (3). Agiter, laisser déposer (4 à 5 heures au moins).

6. Filtrer sur creuset filtrant (no 3), laver sommairement à l'eau très légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (virage du bleu de thymol (5) au rose, pH 1.2).

Dissoudre le précipité sur le creuset de verre par 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18 au 1/2): faire passer le précipité après l'addition de ces 10 ml d'acide chlorhydrique au 1/2, par jet de pissette, dans un bécher (250 ml); laver le creuset à l'eau bouillante; par dilution à l'eau et ébullition, la dissolution est totale. Ajouter un ml de solution d'hexaméthylènetétramine(2) et porter à l'ébullition pour obtenir la dissolution totale.

7. Transvaser le liquide en fiole jaugée de 250 ml, refroidir. Ajouter: 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18 au 1/2), et 2 ml de réactif au cupferron (4). Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Bibliographie p. 559/560.

Mesure photométrique 30 min après préparation.

Gamme d'étalonnage

A 7 prises d'essai de 4 g d'aluminium (pur 99.98% exempt d'étain), ajouter respectivement de la liqueur stannique type (6) (1ml = 1 mg):

	0	2	4	8	12	16	20	ml
soit	0	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2	mg Sn
et	0	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	% Sn de l'alliage.

Opérer selon le mode opératoire ci-dessus.

Mesures photométriques

Méthode du témoin unique, celui-ci étant constitué pour le terme zéro de la gamme. $\lambda = 700$ mμ.

Mesures photométriques faites 30 min après préparation et avant une heure écoulée après celle-ci.

Précision: $\pm$ 3% environ en valeur relative.

APPENDICE XI

DOSAGE DU ZIRCONIUM

Zr $\leqslant$ 0.3 mg = 3% Zr (au maximum)
(Ti $<$ 0.5%)

Principe

Le zirconium donne, en milieu chlorhydrique, un précipité rouge foncé avec l'acide *p*-diméthylamino-azo-phénylarsinique. Ce précipité est recueilli, puis dissous en milieu alcalin. Le liquide présente une coloration jaune orangé proportionnelle à la quantité de zirconium.

Réactifs particuliers

1. Acide succinique.
2. Acide *p*-diméthylamino-azo-phénylarsinique: dissoudre 0.25 g de ce réactif préalablement humecté de quelques gouttes d'alcool, dans 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18) et 10 ml d'alcool à 95°, porter à ébullition, compléter à 250 ml avec de l'alcool à 95°.
3. Réactif de dissolution du précipité:

Lessive de soude (400 g/l)	25 ml
Eau	150 ml
Acétone	100 ml

4. Liqueur type de zirconium. Préparer une solution de 1.422 g de nitrate de zirconium (formule approximative: $(NO_3)_4$ Zr.$5H_2O$) pour 300 ml d'eau.

Pour l'étalonnage de cette solution, en prélever 50 ml que l'on traite par 10 ml d'eau oxygénée (10 vol.) et par l'ammoniaque (0.925) jusqu'à virage en présence de quelques gouttes de réactif au bleu de bromothymol. Porter à ébullition, filtrer sur filtre bande blanche, sécher, calciner en creuset de platine taré, peser. Exprimer le résultat en Zr et par dilution amener la solution à contenir 1 mg de Zr par ml (solution mère).

La liqueur définitive est obtenue en diluant 60 ml de la solution mère au litre, avec de l'eau à laquelle on ajoute 5 ml d'acide chlorhydrique (1.18) (1 ml = 0.06 mg Zr).

Mode opératoire

Prises d'essai:	0.03 $<$ Zr $<$ 0.15%	p.e = 0.2 g d'alliage
	0.06 $<$ Zr $<$ 0.30	0.1 g
	0.3 $<$ Zr $<$ 3	0.02 g

1. Attaquer à froid par 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18) *au demi* (en bécher 100 ml forme haute couvert d'un verre de montre). Lorsque l'attaque se ralentit;

Bibliographie p. 559/560.

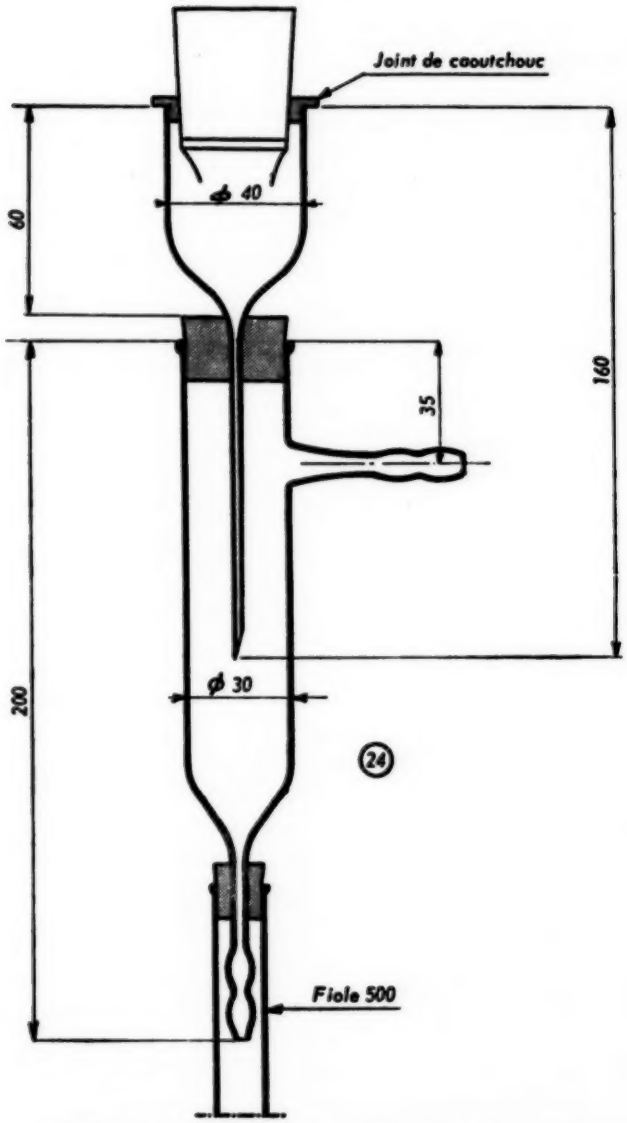


Fig. 24. Filtration du complexe zirconium

chauffer très légèrement pour l'achever. Laver ensuite le verre de montre et les parois du bécher; le volume du liquide ne devra pas dépasser 25 ml après lavage. Ajouter 1 g *d'acide succinique* (1) et porter à ébullition pour dissoudre, laver le bécher. Le volume du liquide, à ce stade, ne doit pas dépasser 30 ml.

Ajouter 15 ml de réactif *p*-diméthylamino-azo-phénylarsinique (2). Porter à l'ébullition *une minute*. Laisser reposer 3 à 4 heures.

2. Filtrer sur creuset en verre fritté (porosité 4), en versant le liquide, au début de la filtration, dans le creuset et sans appliquer aucune succion. Terminer la filtration et laver au moyen d'acide chlorhydrique (1.18) dilué à 1 pour cent, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule soit incolore. La dépression dans cette opération doit être très faible.

Bibliographie p. 559/560.

3. Placer le creuset sur l'appareil schématisé Fig. 24; cet appareil doit être monté de telle sorte que le liquide ne puisse jamais venir au contact des joints de caoutchouc.

Prélever 10 ml du liquide de dissolution (3); les verser dans le petit bécher (100) ayant servi à la précipitation et les porter rapidement à l'ébullition. Verser ce liquide bouillant dans le creuset, en n'appliquant aucune dépression, agiter très légèrement le creuset. Laisser le précipité s'imprégner et se dissoudre et appliquer avec précaution la dépression pour faire écouler le liquide dans la fiole jaugée de 500 ml. Laver à l'eau froide. Répéter une seconde fois ce lavage au moyen de 10 ml de liquide (3) chaud (ébullition) et le lavage à l'eau.

Compléter le contenu de la fiole jaugée de 500 ml avec de l'eau (conserver à l'obscurité avant mesure photométrique).

Gamme d'étalonnage

Attaquer 5 prises d'essai d'aluminium de masses identiques à celles de l'essai. Ajouter respectivement 1-2-3-4-5 ml de liqueur type de zirconium (1 ml = 0.06 mg Zr) (4) après attaque et opérer selon le mode opératoire ci-dessus.

Les masses de zirconium mise en oeuvre sont respectivement 0.06 — 0.12 — 0.18 — 0.24 — 0.30 mg Zr, correspondant pour une prise d'essai 0.2 g d'alliage à:

0.03 — 0.06 — 0.09 — 0.12 — 0.15% Zr.

Mesures photométriques. — Méthode du témoin unique; témoin: solution de 10 ml du réactif de dissolution (3) complétés à 250 ml avec de l'eau; $\lambda = 485$ mμ.

Précision: ± 3% environ en valeur relative.

Remarques

1. Afin d'éviter l'accrochage du précipité sur le verre, laver au préalable les béchers et les creusets, filtrer un mélange sulfochromique.

2. Employer pour l'attaque et la précipitation des béchers de 100 ml forme haute, afin d'éviter une concentration des liquides par chauffage. De même avant d'ajouter le réactif *p*-diméthyl-amino-azo-phénylarsinique, le volume du liquide doit être de 30 ml à peu de chose près (faire un trait au crayon sur le bécher pour indiquer ce volume et s'y tenir).

3. Il ne serait pas nécessaire d'ajouter de l'acide succinique en l'absence de titane. A n'en pas ajouter on gagne même une précipitation plus rapide du zirconium.

4. Le réactif de dissolution (3) est à préparer extemporanément, à utiliser immédiatement, et en quantité suffisante pour tous les essais à faire.

5. Les creusets d'Iena allemands no 4 sont un peu plus serrés que les creusets Pyrex de même porosité, et l'on peut filtrer en les utilisant, avec une légère dépression.

Avec les creusets Pyrex, filtrer au début sans dépression, en les disposant sur un petit bécher ou un petit cristallisoire, et n'appliquer la dépression qu'*in fine*.

APPENDICE XII

ANALYSES DES ALLIAGES LÉGERS

	No 1	No 2	No 3	No 4	No 5	No 6	No 7	No 8	No 9
Fe	0.36	0.43	0.27	0.18	0.25	0.73	0.27		
Si	0.52	0.55	0.21	0.13	1.37	11.45	0.21		
Cu	4.36	4.18	0.08	0.02	0.14	1.85	4.00		
Mn	0.55	0.84	0.52	0.71	0.03	1.15	0.00		
Mg	0.81	0.88	3.78	5.20	5.00	1.02	1.37		
Pb		1.06							
Ni						1.77	2.12		
Ti						0.05	0.03		
Zn							0.015	0.011	0.015
								0.015	0.026

Bibliographie p. 559/560.

RÉSUMÉ

Les méthodes colorimétriques d'analyse des alliages légers à base d'aluminium ont été examinées et étudiées par la voie spectrophotométrique.

On a en particulier étudié dans ce travail quatre méthodes de dosage du fer. Celle qui fait usage de l'acide sulfophénylpyrazolone carboxylique paraît devoir être recommandée: la précision est du même ordre de grandeur que celle de la méthode à la phénanthroline; le réactif est un produit très courant, dont le prix n'est certainement pas comparable à celui, bien supérieur, de la phénanthroline.

Pour les dosages du chrome, du cobalt et du titane, sont proposées des méthodes simples et rapides.

Enfin, le bismuth, l'étain et le zirconium font l'objet d'études aboutissant à des techniques relativement nouvelles et originales.

SUMMARY

Colorimetric methods of analysis of light alloys of aluminium have been examined by the spectrophotometric method.

In particular, four methods of determination of iron have been studied. The method which makes use of sulphophenyl pyrazolone carboxylic acid is recommended; the accuracy is of the same order as that of the phenanthroline method; the reagent is a much used product and is less expensive than phenanthroline.

Simple and rapid methods are proposed for the determination of chromium, cobalt and titanium, and studies have been made leading to relatively new and original techniques for bismuth, tin and zirconium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die kolorimetrischen Analysemethoden der Aluminiumlegierungen wurden geprüft und spektrophotometrisch untersucht.

In dieser Arbeit wurden vor allem vier Bestimmungsmethoden für Eisen untersucht. Die Methode, welche Sulphophenylpyrazoloncarbonsäure anwendet wird empfohlen, denn ihre Genauigkeit ist von derselben Grössenordnung wie diejenige der Phenanthrolin-Methode und das Reagens ist ein sehr gangbares und viel billigeres Produkt als Phenanthrolin.

Zur Bestimmung von Chrom, Kobalt, und Titan werden einfache, rasche Methoden vorgeschlagen.

Schliesslich werden auch für Wismuth, Zinn und Zirconium verhältnismässig neue und originelle Bestimmungs-Methoden beschrieben.

BIBLIOGRAPHIE

1 M. JEAN, *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 338.
2 F. W. HAYWOOD ET A. A. R. WOOD, *Metallurgical Analysis by means of the Spekker photo-electric Absorptiometer* (Adam Hilger, London 1944).
3 *Modern methods for the analysis of Aluminium Alloys*, by a Committee of Chemists convened by the Association of Light Alloy Refiners (Chapman and Hall Ltd, London 1949).
4 *Chemical Analysis of Aluminium and its Alloys*. The British Aluminium Co., London 1949.
5 F. BLAU, *Monatsh.*, 19 (1898) 647.
6 L. G. SAYWELL ET B. B. CUNNINGHAM, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 67.
7 W. B. FORTUNE ET M. G. MELLON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 60.
8 J. P. MEHLIG ET H. R. HULETT, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 869.
9 *Analytical Methods for Aluminum Alloys*, Aluminum Research Institute, Chicago 1948.
10 J. H. BARTRAM ET P. J. C. KENT, *Metallurgia*, 34 (1946) 179.
11 W. GOODMAN, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 142.
12 F. J. WELCHER, *Organic Analytical Reagents*, Van Nostrand, New York 1947.
13 E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of traces of Metals*, Interscience Publishers, New York 1944.

14 M. S. PEPI, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1948) 111.
15 F. D. SNELL ET C. I. SNELL, *Colorimetric methods of analysis* D. van Nostrand, New York 1949.
16 J. A. RYAN ET G. H. BOTHAM, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1521.
17 B. LANGE, *Analyse colorimétrique*, Dunod, Paris 1947.
18 O. PROSKE ET H. BLUMENTHAL, *Analyse der Metalle*, Erster Band, Schiedsverfahren — Zweite Auflage. Springer, Berlin 1949.
19 E. EBERIUS, *Angew. Chem.*, 63 (1951) 513.
20 M. JEAN, *Bull. docum.*, Février 1952, p. 2.
21 A. THIEL ET O. PETER, *Z. anal. Chem.*, 103 (1935) 161.
22 B. R. BAUER ET J. EISEN, *Z. angew. Chem.*, 52 (1939) 459.
23 B. GUASTALLA ET M. TESTORI, *Alluminio*, 1 (1946) 4.
24 V. I. KUZNETSOV, *Zavodskaya Lab.*, 12 (1946) 278.
25 W. MULLER ET A. SIEVERTS, *Spectrochim. Acta*, 1 (1940) 332.
26 A. PFEIFFER, *Z. anal. Chem.*, 126 (1943) 81.
27 J. H. YOE, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 4139.
A. THIEL ET E. VAN HENGEL, *Ber.*, 70 (1937) 2491.
J. H. YOE ET R. T. HALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1937) 872.
A. W. SWANK ET M. G. MELLON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 406.
28 P. HANISET, *Ing. Chim. (Belg.)*, 33 (1950) 52.
29 M. D. COOPER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 880.
30 M. JEAN, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 278.
31 G. NORWITZ, *Metallurgia*, 43 (1951) no 255-46.
32 M. JEAN, *Ann. de Chimie*, 3 (1948) [12]- 506.
33 A. T. BUSSEW, *Zavodskaya Lab.*, 16 (1950) 103 (*Chem. Z.* (1950) II- 20 Septembre 1381).
34 M. JEAN, *Ann. de Chimie*, 3 (1948) [12] 516.
35 F. J. WELCHER (12)- T. 4. p. 431.
D. E. GREEN, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 370; L. SILVERMAN, *Iron Age*, 163 (1949) 153.
36 B. J. THUMER ET A. F. VOIGT, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3197.
37 F. FEIGL, P. KRUMHOLZ ET E. RAJMANN, *Mikrochemie*, 9 (1931) 395-400.
W. G. HAYES ET E. W. JONES, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 603.
38 A. J. HALL ET R. S. YOUNG, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 497.
39 D. C. PRESCOTT ET A. B. JOHNSON, *Qualitative Chemical Analysis*, D. Van Nostrand, New York p. 178.
40 R. L. HANDA ET S. DUTT, *J. Indian. Chem. Soc.*, 27 (1950) 647.
41 M. JEAN, *Précis d'Analyse Chimique des aciers et des Fontes* Dunod, Paris 1949.
42 R. THERY, *Chimie Anal.*, 32 (1949) 19.
43 H. FLASCHKA ET H. JAKOBLJEVICH, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 60.
44 E. GAGLIARDI ET A. LOIDL, *Z. anal. Chem.*, 132 (1951) 33 et 87.
45 E. WIBERG ET R. BAUER, *Angew. Chem.*, 64 (1952) 270.
46 H. HOLNESS ET W. R. SCHOELLER, *Analyst*, 71 (1946) 70.
W. R. SCHOELLER ET H. HOLNESS, *ibid.*, 71 (1946) 217.
47 J. S. KNAPPER, K. A. CRAIG ET G. C. CHANDLEE, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 3945.
48 F. J. WELCHER, (12) T. 4. p. 61.
49 G. H. BAILEY, *J. Chem. Soc.*, 49 (1886) 149-481; *Z. anal. Chem.*, 28 (1889) 699.
50 J. STACHTCHENKO ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 410.
51 R. E. CONNICK ET W. H. MCVEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3182.
52 K. GARDNER, *Analyst*, 76 (1951) 485.
53 A. JILEK, J. KOTA, *Coll. Trav. Chim. Tchecoslov.*, 4 (1932) 72 et 412 (WELCHER (12) T. II p. 388), F. PAVELKA, *Mikrochem.*, 8 (1930) 277.
54 A. PURUSHOTTAM, R. S. V. R. RAO, *Analyst*, 75 (1950) 684.
55 A. C. RICE, H. C. FOGG ET C. JAMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1928) 895.
56 C. T. SIMPSON ET G. C. CHANDLEE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 642.
57 C. A. KUMINS, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 376; A. A. ASTANINA ET E. A. OSTROUMOV, *J. Chim. Anal. U.R.S.S.*, 6 (1951) 27.

Reçu le 4 juillet 1952

RAPID PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF COBALT IN PLANT MATERIAL

by

EINAR JENSEN

Rjukan Salpeterfabriker, Rjukan (Norway)

When the very sensitive reaction for cobalt with nitroso-R-salt (the sodium salt of 1-nitroso-2-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid) is used for the determination of the cobalt content of plant material, two main difficulties must be overcome. First, interference from other metals present in plants, and from an excess of reagent, must be avoided. Second, the destruction of the organic matter must be carried through in a way which insures that all cobalt afterwards is present in a soluble form. The several existing procedures accomplish this in rather different ways. They are, however, all rather complicated, and consequently time-consuming.

Now, HISCOX[1] has demonstrated that the destruction of the organic matter with a mixture of perchloric and nitric acids gives results for the determination of cobalt which are consistently higher and better reproducible than those from any other method which has been proposed for the purpose.

Further, DEAN[2] describes a rapid and convenient method for the determination of cobalt in steel, in amounts hundreds or thousands of times larger than would be found in plant samples of reasonable size. The procedure makes use of the observation that active alumina adsorbs the following substances with increasing strength in this order: perchloric acid, nitroso-R-salt and its complexes with metals other than cobalt, nitric acid, the cobalt complex with nitroso-R-salt, sulphuric acid. If a solution containing nitroso-R-salt and its metal complexes is passed through a column of active alumina which is saturated with perchloric acid, the cobalt complex will be adsorbed at the top of the column and the complexes of other metals and the excess reagent (or some of it) lower down. When nitric acid next is passed through the column everything except the cobalt complex is washed out. Finally, the cobalt complex is removed with sulphuric acid, and its red colour measured in the sulphuric acid solution.

When the need arose in the author's laboratory for a method for the determination of cobalt in plant material, a study of the literature indicated that these observations of HISCOX and of DEAN might lead to a method more rapid than the earlier. After some trials, the following procedure was adopted.

References p. 566.

PROCEDURE

Reagents

1. Perchloric acid, 72 per cent.
2. Perchloric acid, *N*
3. Nitric acid, 65 per cent.
4. Nitric acid, *N*
5. Ammonium acetate, 4 *M*
6. Sulphuric acid, *N*
7. Sodium hydroxide, *N*
8. Nitroso-R-salt, 1 g per 100 ml in water
9. Cobalt sulphate
10. Barium chloride, 100 g dihydrate in 1 l water

All reagents must be of the purest quality obtainable.

Standard solution

Cobalt sulphate is dried at 500°C. 0.2630 g is dissolved in 1 litre *N* perchloric acid. 10 ml of the solution is diluted to 1 litre with *N* perchloric acid. 1 ml of this contains 1 μg cobalt. The standards are prepared by taking out, *e.g.*, 0, 3 and 5 ml, which are treated in exactly the same way as the plant samples, including the treatment with concentrated nitric and perchloric acids.

Destruction of plant samples. 10 g of the dried, pulverized material in a covered beaker of 500-600 ml capacity is treated overnight cold with 75 ml concentrated nitric acid. The following day the volume is brought down to about 15 ml, by boiling while the beaker is still covered. The liquid is cooled to the ambient temperature, and, after inspection has shown that no organic matter sticks to the wall above the level of the liquid, 20 ml concentrated perchloric acid is added. The volume is reduced to about 5 ml (compare with 5 ml water in a similar beaker) by boiling in the covered beaker, slowly at first. 75 ml water is added, the solution is heated to boiling, and 5 ml of the barium chloride solution is added. Barium sulphate and silicic acid are filtered off together through a dense filter. The precipitate is washed out 3 or 4 times with hot water.

The adsorption columns. Three pieces of glass tubing, preferably of some chemically resistant type, are sealed end on end: 200 mm long by 25 mm (internal diameter), then 30 mm long by 10 mm, finally a thick-walled 2 mm capillary, about 170 mm long. The dimensions are not critical, but should be the same in all columns used in a series, in order to facilitate the simultaneous work on several samples. The capillaries are passed through rubber bungs in holes in a small water bath, equipped with a (closed) side tube for the regulation of the bath temperature by a gas flame. The middle part, 10 mm wide, of the column is filled with a layer of glass wool, about 10 mm high, and above that with a layer of active alumina,

References p. 566.

about 15 mm high. The volume of the adsorbing layer is thus only a little over 1 ml.

We used a preparation from The British Drug Houses Ltd.: Laboratory Reagent, Aluminium Oxide for Chromatographic Adsorption Analysis. The grain diameter was 0.05 — 0.15 mm, on an average 0.10 mm.

A new column is pretreated by sending *N* perchloric acid through until the liquid comes out with a distinctly acid reaction. It is then washed repeatedly with water.

After use, the column is regenerated by sending through: 5 ml water twice, then 5 ml *N* sodium hydroxide, then 5 ml water three times, then 5 ml *N* perchloric acid, and finally 5 ml water three times.

The layer of active alumina must not be disturbed during an analysis. All liquids should, therefore, be added along the wall of the wider part of the column, by using a pipette or a small funnel with its tip bent so that it touches the wall.

The colorimetric determination. To the combined filtrate plus wash water after the sulphate precipitation are added 1 ml of nitroso-R-salt and 30 ml ammonium acetate. The total volume should now be about 180 ml, not over. The solution is heated to boiling, 15 ml concentrated perchloric acid is added, the solution is then cooled to the ambient temperature and sent through the column. Water of 80° C is filled in the water bath to above the level of the alumina until 3 portions of 10 ml each of *N* nitric acid, preheated to 80° C, has been sent through. If cobalt is present at all, the upper layer of alumina will now be coloured red.

The water is siphoned off the water bath and three portions of 5 ml *N* sulphuric acid are sent through the column. This liquid is sent from the column straight through a small paper filter into a receptacle where the volume finally is diluted to 25 ml.

The extinction of the solution is then measured. We used a Spekker Absorptiometer with 40 mm cells and Ilford filter 601.

Comments on the procedure

1. The destruction of the organic matter requires much more time than the rest of the work. However, experience showed that the method adopted for that purpose gave highly reproducible results, and this, together with the results of HISCOX, made it seem unsafe to try any other procedure. Besides, none of the other methods which have been described is less time-consuming.

2. Columns of the small dimensions given are ample for the complete adsorption of all cobalt found in plant material. The characteristic red colour never penetrated more than 3 or 4 mm down into the column before the addition of sulphuric acid. The small dimensions made it possible to use corresponding small volumes of reagents in the treatment of the alumina, and much time is saved. To pass the

References p. 566.

180 ml liquid through takes about 40 minutes, and the whole subsequent treatment requires less than one hour, of which 20 minutes are for the regeneration of the column. By simultaneous work with several columns the time consumed in the work on a *complete* analysis is about 1 hour.

3. The several columns give identical results.

4. Pure nitroso-R-salt gives a golden yellow solution. The preparation used here gave a dark green solution, presumably because of a slight contamination with iron. This can be removed in an alumina column. It is, however, not necessary to purify the reagent. Any iron will be removed together with the iron from the plant sample during the analysis.

5. The treatment of the column with nitric acid is fairly critical. Cold acid does not remove other metals or excess reagent satisfactorily, while boiling acid makes the cobalt "bleed" too much down the column.

6. If the active alumina is too finely grained, the column works too slowly. Some of the finer material may be removed by suspension in water, or the length of the capillary end of the column may be increased, resulting in a stronger suction effect. With the materials used here, the critical maximum velocities for the liquids through the columns, given by DEAN, were never approached.

7. A column filling can be used many times. After a few times the liquids do, however, come out slightly turbid. The sulphuric acid, containing the cobalt, must therefore be filtered before its extinction coefficient is measured.

8. Since sulphuric acid liberates from the column all other substances in question, it was found necessary to remove from the cobalt solution all sulphuric acid derived from inorganic salts or organic matter in the plant material. The amount of barium chloride chosen for this purpose should be sufficient for all ordinary cases.

9. 1 mg of each of the elements copper, iron, zinc, nickel, manganese, magnesium and phosphorus, present in a solution with 5 μg of cobalt, have no disturbing effect.

10. The apparatus required is simple, and the method requires a minimum of transferences of the material. Most of the many steps described in the procedure consist of sending small amounts of liquid through the column.

11. The extinction of the cobalt solution is measured after all disturbing compounds have been removed. The blank value is consequently advantageously small.

12. As usual in analysis of a constituent found in such very low concentrations, *all* reagents should be measured out fairly accurately. Whenever a new solution of *any* reagent is used, a new standard curve must be prepared. The procedure once adopted should be strictly adhered to.

13. In the following are given samples of the test usually resorted to for this type of analysis: the recovery of added cobalt. As pointed out by HISCOX, this can not however decide the crucial question whether all cobalt present is dissolved. The best test will, therefore, seem to be found in the reproducibility of the results from analyses of plant samples.

References p. 566.

TABLE I
STANDARD SOLUTIONS

x = μg cobalt		E = extinction coefficient	
x	E found	E calculated	ΔE
0	0.008	0.009	—0.001
1.021	0.069	0.064	0.005
2.042	0.116	0.120	—0.004
3.063	0.175	0.175	0
4.084	0.228	0.230	—0.002
5.105	0.287	0.285	0.002
6.126	0.340	0.340	0

E is calculated from: $E = 0.0093 + 0.05401\ x$

EXPERIMENTAL RESULTS

Table I gives the results of a series of measurements of standard solutions. The standardization curve is thus a straight line, with deviations only slightly larger than the 0.002 — 0.003 units in the extinction coefficient, which seems to be the accuracy of the Spekker Absorptiometer.

The standardization values from Table I were used in analyses of plant samples, Table II. The mean error is 3 or 4 mg per ton of dried material. The analyses

TABLE II
COBALT ANALYSES IN DRIED PLANT SAMPLES

Tilia cordata Mill Leaves Rjukan, October 1951		Rubus idaeus L Leaves Rjukan, October 1951	
E	Cobalt mg/ton	E	Cobalt mg/ton
0.105	177	0.038	53
0.106	179	0.040	57
0.103	174	0.037	51
0.108	183	0.036	50
0.105	177	0.040	57
0.108	183	0.038	53
Mean	179±1.5		54±1.2
Mean deviation	±3.7		±3.0

TABLE III
RECOVERY OF COBALT ADDED BEFORE DIGESTION TO THE 10 g SAMPLES OF LEAVES OF TILIA CORDATA MILL, CONTAINING 1.79 μg OF COBALT ACCORDING TO TABLE II

E	Cobalt μg found	added	recovered	Per cent. recovered
0.159	2.78	1.02	0.99	97
0.163	2.85	1.02	1.06	104
0.217	3.85	2.04	2.06	101
0.214	3.80	2.04	2.01	99
0.271	4.85	3.06	3.06	100
0.275	4.93	3.06	3.14	103

References p. 566.

of Tilia were made using one column only, while the analyses of Rubus were made using four columns, all of the same dimensions.

Table III gives samples of how accurate cobalt which is added to a plant sample before digestion is recovered.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank chief laboratory technician INGVALD HOLBERG for his excellent execution of the experimental part of this work, and the Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab for their kind permission to publish the results.

SUMMARY

Selective adsorption on a small column of active alumina is utilized in a procedure for the colorimetric determination of cobalt in plant material, using nitroso-R-salt as the colouring agent. The method uses only simple apparatus and is very time-saving. The accuracy is ±3 or 4 mg cobalt per ton of dried plant sample.

RÉSUMÉ

Une adsorption sélective sur une petite colonne d'alumine active est proposée pour le dosage colorimétrique du cobalt dans les plantes. On utilise le sel nitroso-R comme révélateur. Cette méthode n'emploie qu'un simple appareil et elle est très rapide. La précision est de ±3 ou 4 mg de cobalt par tonne de plantes séchées.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Kobalt in pflanzlichem Material wird selektive Adsorption an einer kleinen Säule von aktivem Aluminiumoxyd vorgeschlagen. Als Entwickler wird Nitroso-R-Salz verwendet. Der Apparat ist einfach und die Ausführung sehr rasch. Die Genauigkeit beträgt ±3 oder 4 mg Kobalt pro Tonne getrockneten Pflanzenmaterials.

REFERENCES

1 DOROTHY J. HISCOX, *Sci. Agric.*, 27 (1947) 136.
2 JOHN A. DEAN, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1096.

Received August 25th, 1952

UN DOSAGE POLAROGRAPHIQUE ET COLORIMÉTRIQUE DE LA TYROSINE

par

D. MONNIER ET Y. RUSCONI

Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie, Université de Genève (Suisse)

Au cours de recherches précédentes[1, 2], nous avons étudié le comportement au polarographe de l'albumine, de la tyrosine et de la phénylalanine nitrées, en faisant varier les conditions de nitration, le pH et la concentration. Plusieurs courbes d'étalonnage ont été établies dont celle de la tyrosine. Poursuivant nos travaux, nous avons recherché une méthode de dosage de la tyrosine qui soit aussi rapide que possible. Nous désirions aussi effectuer cette détermination en présence de tryptophane. Les propriétés analytiques de ce composé sont en effet assez voisines de celles de la tyrosine et le dosage de ces substances, lorsqu'elles sont en présence l'une de l'autre est assez délicat. Leur séparation n'est pas aisée. Comme les dérivées nitrés organiques se réduisent facilement à un potentiel relativement bas (en valeur absolue), que d'autre part les vagues sont bien dessinées et reproductibles, nous nous sommes proposés d'effectuer une nitration sélective. Bien que ces deux composés se nitrent facilement avec l'acide nitrique dilué, il est possible, dans certaines conditions, de provoquer une réaction de l'acide nitrique sur la tyrosine, sans que le tryptophane subisse de transformation.

Conditions de nitration

Le tryptophane et la tyrosine ont été traités séparément par l'acide nitrique à diverses concentrations. L'acide 0.4 *N* réagit encore avec le tryptophane, par contre l'acide 0.15 *N* est sans effet, même après ébullition prolongée (2 heures). La tyrosine, par contre, est nitrée dans ces conditions, mais la réaction est capricieuse, parfois rapide, parfois lente, souvent il n'y a pas de nitration, même après longue ébullition. Nous avons recherché les conditions pour lesquelles le phénomène est reproductible. Des essais systématiques montrent que la nature du verre joue un rôle important dans le déclenchement de la réaction. Si on dissout la tyrosine dans un bécher Jéna, la réaction n'est pas reproductible, parfois elle a lieu, d'autre fois il est impossible d'obtenir une nitration, même si entre temps on transvase la solution dans un récipient de Pyrex. Les autres verres (sauf le Pyrex) présentent le même phénomène. Si par contre on effectue toutes les opé-

Bibliographie p. 577.

rations dans des récipients en Pyrex, la nitration se déclenche lorsque la solution entre en ébullition. Après quelques minutes, la coloration atteint une intensité maximum et les polarogrammes sont parfaitement reproductibles, à condition toutefois que le temps de nitration soit bien déterminé (voir conditions de polarographie p. 570). En effet, nous avons étudié la hauteur des sauts en fonction de la durée d'ébullition (après apparition de la coloration jaune du dérivé nitré) pour diverses prises de tyrosine; les résultats sont donnés sur la figure ci-dessous:

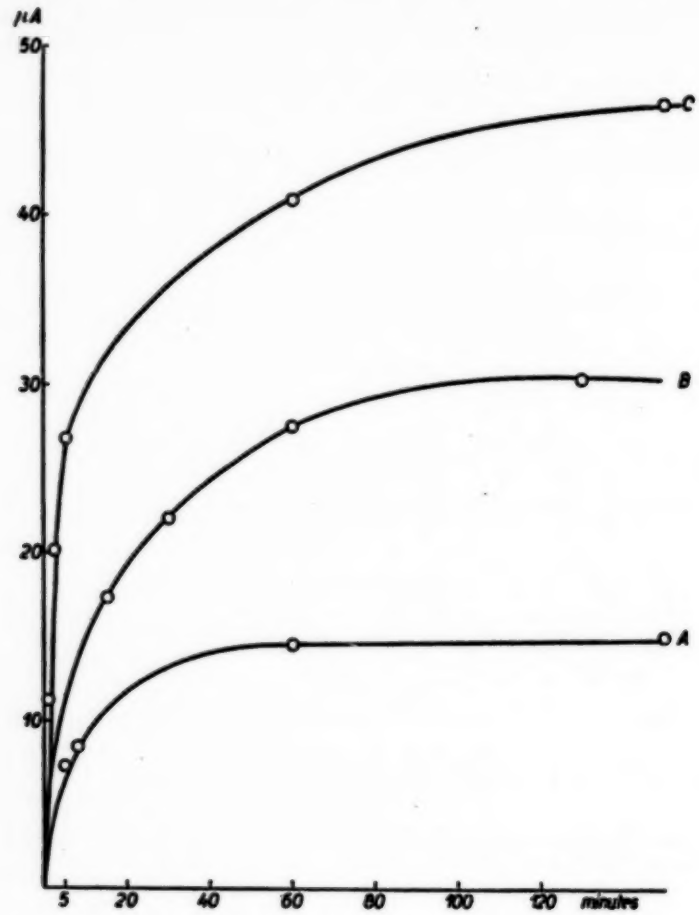


Fig. 1. Durées d'ébullition: A. pour 10 mg de tyrosine
B. pour 20 mg de tyrosine
C. pour 30 mg de tyrosine.

Il y a donc une première réaction rapide et probablement incomplète, avec formation de dérivés intermédiaires. On observe, en effet des irrégularités dans les courbes et les valeurs de „n" ne sont pas constantes, Par contre, après une heure de nitration environ, l'allure des courbes, ainsi que la très bonne reproduc-

Bibliographie p. 577.

tibilité de la hauteur des sauts nous fait supposer que nous sommes en présence d'un composé bien déterminé. Pour obtenir des sauts tout à fait reproductibles, nous avons fixé le temps de nitration à 120 minutes (pour 30 mg de tyrosine au maximum).

Le fait que les sauts se trouvent dans le voisinage de ceux des composés nitrés organiques, que la coloration jaune de la solution en milieu acide passe à l'orangé en milieu alcalin, nous permet de penser que nous sommes en présence d'une réaction de nitration. Cette réaction ne présente pas l'aspect d'une nitration classique; nous sommes en présence d'un phénomène catalytique dans lequel interviennent probablement des radicaux libres.

Le fait d'utiliser une solution d'acide nitrique très diluée a pour avantage de rendre la réaction plus sélective, la plupart des acides aminés ne se nitrent pas dans ces conditions. De plus, on évite une dégradation de la tyrosine.

Conditions de pH

L'hydrogène intervient dans la réduction cathodique de la tyrosine nitrée, aussi est-il nécessaire d'effectuer les polarogrammes dans un milieu tamponné. Des essais systématiques nous ont montré que les résultats les meilleurs étaient obtenus au pH 5. Les sauts sont particulièrement bien marqués et leur mesure peut se faire avec une grande précision.

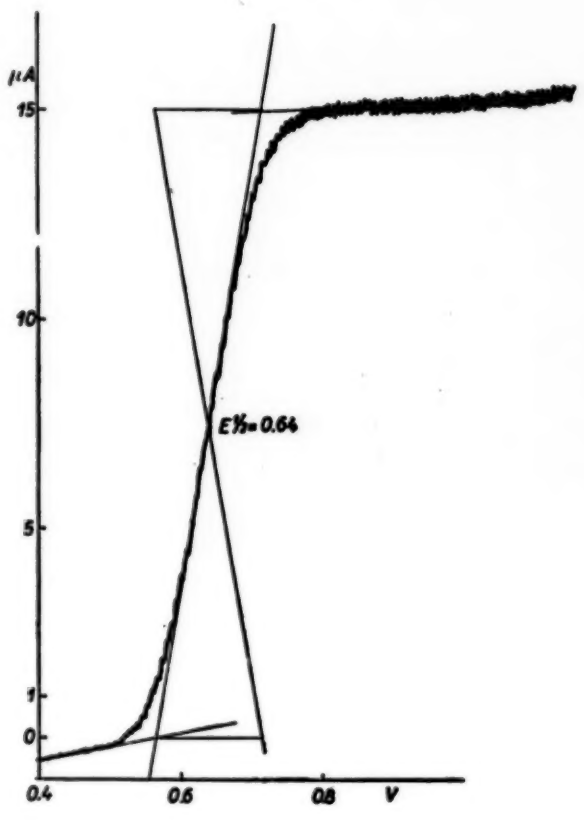


Fig. 2. Vague polarographique de la tyrosine nitrée. 0.1 mg/l de tyrosine — $5.52 \cdot 10^{-4}$ mol. g/l. Sensibilité: 0.1 μA/mm.

Bibliographie p. 577.

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DE LA TYROSINE

Réactifs

Tous les réactifs utilisés sont des produits Merck, puriss. pour analyse. Les solutions sont préparées avec de l'eau bidistillée.

1. Tyrosine solide.
2. Acide nitrique 0.15 *N* (1:100).
3. Hydroxyde de potassium à 20 %.
4. Tampon pH 5 : 10.3 ml Na_2HPO_4 0.2 *M* + 9.7 ml acide citrique 0.1 *M*.

Appareillage

1. Appareil pour la nitration: erlenmeyer en verre pyrex de 100 ml rodé, avec réfrigérant à reflux (30 cm).
2. Appareil de chauffage: bain d'air électrique ou plaque chauffante électrique.
3. Appareil à polarographier: appareil Sargent, modèle XXI. Temps de goutte: 3.42". m : 2.75 mg/sec. Hauteur de mercure : 34 cm.

Mode opératoire

La tyrosine pesée (5 à 40 mg) est introduite dans un erlenmeyer de 100 ml en pyrex. On ajoute 40 ml HNO_3 0.15 *N*. On chauffe à ébullition, à reflux, pendant 120 minutes, à partir de l'apparition de la coloration jaune. On refroidit ensuite rapidement sous l'eau. La liqueur obtenue est neutralisée par une solution d'hydroxyde de potassium à 20 %. Cette liqueur est introduite dans un ballon jaugé de 50 ml. On complète au trait de jauge avec de l'eau bidistillée. On introduit dans un ballon jaugé de 10 ml : n ml de cette liqueur et 2 ml d'une solution tampon (pH 5).

La tyrosine est alors prête à être polarographiée.

Courbe d'étalonnage

Tyrosine g/l	Tyrosine mol g/l	Saut μA	Sensibilité μA/mm	$E_{\frac{1}{2}}$ v
0.002	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.3	0.03	0.59
0.005	$2.76 \cdot 10^{-5}$	0.8	0.03	0.59
0.01	$5.5 \cdot 10^{-5}$	1.3	0.03	0.59
0.02	$1.1 \cdot 10^{-4}$	2.95	0.08	0.59
0.03	$1.66 \cdot 10^{-4}$	5.2	0.1	0.58
0.04	$2.2 \cdot 10^{-4}$	6.2	0.1	0.59
0.06	$3.32 \cdot 10^{-4}$	9.2	0.1	0.60
0.1	$5.52 \cdot 10^{-4}$	14.6	0.1	0.65
0.15	$8.27 \cdot 10^{-4}$	21.6	0.2	0.66
0.2	$1.1 \cdot 10^{-3}$	29.0	0.2	0.69
0.25	$1.48 \cdot 10^{-3}$	36.4	0.2	0.68
0.45	$2.48 \cdot 10^{-3}$	66.2	0.3	0.76

Bibliographie p. 577.

Les potentiels sont donnés par rapport à la surface de mercure. La droite d'étalonnage passe par l'origine. La hauteur des sauts est proportionnelle à la concentration de tyrosine entre de larges limites (comprises entre 10^{-5} et $2.48 \cdot 10^{-3}$). En augmentant la sensibilité du polarographe, il sera encore possible de rendre la méthode plus sensible, mais la présence des sauts de l'oxygène qu'il est difficile d'éliminer complètement, diminue la précision de la méthode. D'autre part, nous n'avons pas effectué de dosage avec des quantités de tyrosine supérieures à $2.48 \cdot 10^{-3}$. Les limites peuvent probablement être encore élargies.

Précision

Afin de déterminer l'ordre de grandeur des erreurs, nous avons effectué une série de dosages de la tyrosine à diverses concentrations. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous:

Tyrosine pesée g/l	Tyrosine pesée mol. g/l	Tyrosine trouvée Saut en μA	Tyrosine trouvée g/l	Erreur relative	Erreur en %
0.010	$5.53 \cdot 10^{-5}$	1.3	0.0092	—0.0008	8.0
0.100	$5.53 \cdot 10^{-4}$	14.6	0.0100	0	0
0.180	$9.95 \cdot 10^{-4}$	26.3	0.179	—0.001	0.6
0.125	$6.95 \cdot 10^{-4}$	18.25	0.124	+0.001	1.0
0.260	$1.44 \cdot 10^{-3}$	37.4	0.255	—0.005	2.0

Pour de très faibles teneurs en tyrosine l'erreur peut aller jusqu'à 10 %. Pour des concentrations égales ou supérieures à 0.05 g/l, l'erreur est inférieure à 2 % si la température est constante à 1° près.

Sélectivité

De nombreux composés organiques renfermant du soufre (—SH, en particulier) empêchent la nitration de la tyrosine, dans les conditions proposées pour le dosage (voir mode opératoire).

Nous avons examiné l'influence de quelques dérivés sulfurés sur la nitration de la tyrosine. Pour cela, nous avons procédé comme suit:

On nitre 5 mg de tyrosine en présence de 25 à 30 mg de dérivés sulfurés par 40 ml d'acide nitrique 0.15 *N*, pendant deux heures après virage. On refroidit et, après neutralisation au moyen d'hydroxyde de potassium, on complète à 50 ml avec de l'eau bidistillée.

Bibliographie p. 577.

Dérivés sulfurés	Ebullition (heures)	colorations	saut μA	$E_{\frac{1}{2}}$ v
tyrosine (5 mg)	2	jaune	7.5	0.6
chlorhydrate de cystéïne (25 mg)	7	nulle	—	—
acide rubéanique (30 mg)	2	jaune vert	20.9	0.58
thiourée (30 mg)	7	nulle	—	—
thiosinamine (30 mg)	7	nulle	—	—
acide thiodiglycolique (30 mg)	2	jaune	5.55	0.6
diméthylaminobenzylidènerhodanine (25mg)	2	jaune	8.9	0.83
sulfocarbanilide (25 mg)	2	jaune	17.65	1.05
chloramine (25 mg)	7	nulle	—	—
acide thiosalicylique (25 mg)	2	jaune	1.65	—
			3.95	—
			6.15	—
acide sulfosalicylique (25 mg)	2	jaune	8.8	0.77

Tous ces composés gênent donc le dosage de la tyrosine. Dans les conditions données, en présence de cystéïne, thiourée, thiosinamine et chloramine, on ne constate aucune nitration. En présence d'acide rubéanique, de diméthylaminobenzylidènerhodanine, de sulfocarbanilide, d'acide thiosalicylique et d'acide sulfosalicylique, on observe une réaction de nitration, mais la tyrosine n'apparaît pas sur le polarogramme. Seul, parmi les composés cités, l'acide thiodiglycolique ne semble pas empêcher la nitration de la tyrosine, mais le saut obtenu est trop faible.

Nous avons effectué, dans les mêmes conditions, une série de déterminations de tyrosine en présence d'autres acides aminés (en proportion 12:10) et nous avons obtenu les résultats suivants:

Tyrosine pure		22.0	μA
„	+ alanine	21.8	„
„	+ histidine.HCl	19.8	„
„	+ phénylalanine	19.75	„
„	+ cystine	21.6	„
„	+ nucléine	19.1	„
„	+ triptophane*	—	„
„	+ cystéïne.HCl*	—	„

Il nous a semblé intéressant d'étudier d'une façon plus approfondie le comportement de la tyrosine avec l'histidine et celui de la tyrosine avec la cystéïne.

1. *Tyrosine — histidine*

Les essais ont été effectués suivant le mode opératoire décrit plus haut, sur différents mélanges.

* Ce mélange exige un volume plus grand d'acide nitrique pour que la nitration ait lieu.

Bibliographie p. 577.

Les résultats obtenus sont les suivants:

Histidine prise mg	Tyrosine prise mg	Rapport tyrosine/histidine	Saut µA
0	5	—	7.5
,,	10	—	15.0
,,	20	—	30.2
,,	40	—	60.2
5	5	1	7.0
,,	10	2	13.8
,,	20	4	27.4
10	5	0.5	5.0
,,	10	1	10.8
,,	20	2	25.3
,,	40	4	54.1
20	5	0.25	4.4
,,	10	0.5	11.0
,,	20	1	24.9
,,	40	2	52.2
40	5	0.125	4.2
,,	20	0.5	20.5
,,	40	1	52.0

Ce tableau nous a permis de construire les diagrammes suivants:

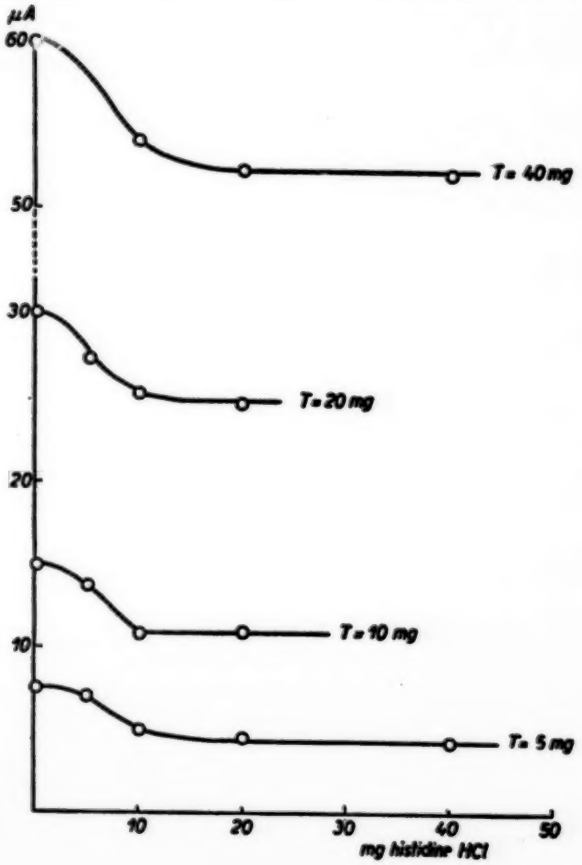


Fig. 3. Sauts en fonction de l'histidine, pour des quantités déterminées de tyrosine.

Bibliographie p. 577.

On voit par ces courbes qu'à partir d'une certaine quantité d'histidine, le saut, bien que trop faible, reste constant. Il est donc possible d'établir une courbe d'étalonnage en présence d'histidine (en quantité suffisante).

Nous avons eu la preuve par colorimétrie que cette action perturbatrice de l'histidine provient bien de la nitration. La courbe colorimétrique obtenue présente exactement le même aspect que les courbes de la Fig. 3.

Il est intéressant de noter que nous avons recherché qualitativement le soufre dans l'histidine utilisée, à l'aide de la réaction bien connue, spécifique et très sensible, à l'azide de sodium-iode. La réaction obtenue avec l'histidine que nous avons utilisée est positive; ceci nous permet de supposer que l'action gênante de l'histidine sur le dosage de la tyrosine pourrait être due à des traces de soufre contenues dans ce composé (chlorhydrate d'histidine — produit Light & Co.).

2. *Tyrosine — cystéïne*

D'une façon analogue, nous avons examiné de plus près l'influence de la cystéïne sur la tyrosine. La nitration de la tyrosine, qui n'a pas lieu dans les conditions indiquées ci-dessus se produit avec un volume d'acide nitrique suffisant (par rapport à la quantité totale de substance: tyrosine — cystéïne).

D'autre part, le temps écoulé entre l'ébullition et l'apparition de la coloration jaune augmente proportionnellement à la quantité de tyrosine. Pour la tyrosine pure, le virage se produit en même temps que l'ébullition, en présence de cystéïne, nous avons attendu jusqu'à 60 minutes. Les essais ont été effectués comme précédemment, mais le volume d'acide nitrique a été porté à 90 ml.

Les résultats obtenus sont les suivants:

	Tyrosine prise mg	Cystéïne prise mg	saut μA h_1	saut μA h_2	saut μA h_t
1	10	0.0	7.5	—	7.5
2	,,	2.6	7.8	—	7.8
3	,,	4.25	8.3	—	8.3
4	,,	5.3	7.8	—	7.8
5	,,	7.3	—*	—	—
6	,,	9.3	—*	—	—
7	25	0.0	18.8	—	18.8
8	,,	2.55	17.1	3.0	20.5
9	,,	3.75	15.3	2.6	18.3
10	,,	4.15	15.4	2.5	18.0
11	,,	5.0	—*	—	—

* La durée d'ébullition a été portée à plus de 7 heures.

Pour ces essais, nous avons utilisé le chlorhydrate de cystéïne Merck.

D'après ces sauts obtenus, il semble bien que la cystéïne ne gêne pas, à condition que la quantité d'acide nitrique soit suffisante. Les deux sauts obtenus

Bibliographie p. 577.

dans les essais 8, 9, 10, peuvent être attribués à une quantité insuffisante d'acide nitrique.

Il faut remarquer que 5 mg de cystéïne empêchent la nitration de 25 mg de tyrosine, mais ces 5 mg de cystéïne ne gênent pas 10 mg de tyrosine. On aura donc avantage, en présence de cystéïne, à faire des prises aussi petites que possible.

Des travaux sont en cours, pour essayer d'éliminer l'action perturbatrice de la cystéïne; cette étude est basée sur la facile oxydabilité de la cystéïne.

Sensibilité limite de la méthode

La sensibilité de cette méthode est bonne: pour une prise de 0.5 mg de tyrosine (nitrée avec 40 ml HNO_3 0.15 *N*) on arrive à une concentration de tyrosine à polarographier de 0.008 g/l ($4.4 \cdot 10^{-5}$ *M*), ce qui correspond à un saut de 1.2 μA. Il est possible d'augmenter encore la sensibilité et de doser deux fois moins de tyrosine soit 200 γ.

D'autre part, on pourrait envisager des nitrations à l'échelle micro en portant le volume d'acide nitrique à 4 ml (au lieu de 40), ce qui permettrait de doser des teneurs de tyrosine d'environ 20 γ.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE LA TYROSINE

Notre travail polarographique a été complété par une brève étude colorimétrique.

En effet, l'intensité de la coloration jaune de la tyrosine nitrée obtenue en milieu alcalin, permet des déterminations sensibles et précises.

Nous avons jugé ce procédé intéressant à décrire:

1. *Réactif:*

acide nitrique 0.15 *N*
tampon pH 10: BO_2H $2 \cdot 10^{-2}$ *M*
BO_2Na $1.26 \cdot 10^{-1}$ *M*
NaOH $4 \cdot 10^{-2}$ *M*.

2. *Appareil:*

absorptiomètre Spekker-Hilger
filtre violet 601
cuve 1 cm.

3. *Mode opératoire:*

a) *nitration*, elle s'effectue exactement comme pour la méthode polarographique.

b) *préparation de la solution pour la colorimétrie.* La solution obtenue après nitration est neutralisée et complétée à 50 ml avec de l'eau distillée. On introduit 20 ml de cette liqueur dans un ballon jaugé de 25 ml, on

Bibliographie p. 577.

complète au trait de jauge avec la solution tampon. Le pH 9 convient aussi très bien, les valeurs obtenues sont identiques à celles déterminées au pH 10. On effectue la mesure colorimétrique.

4. *Résultats:*

Tyrosine g/l	Tyrosine mol. g/l	$\log \frac{I_0}{I}$
0.032	$1.77 \cdot 10^{-4}$	0.75
0.02	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.50
0.016	$0.89 \cdot 10^{-4}$	0.36
0.008	$0.44 \cdot 10^{-4}$	0.20
0.0032	$0.12 \cdot 10^{-4}$	0.06

CONCLUSION

Le dosage polarographique de la tyrosine que nous proposons a l'avantage d'être rapide, précis et sensible. Il présente une certaine sélectivité par le fait que la nitration s'effectue au moyen d'un acide nitrique très dilué. Certains acides aminés gênent, non pas parce qu'ils réagissent à la réduction polarographique, mais parce qu'ils perturbent la nitration de la tyrosine. Il en résulte que les sauts sont quelque peu diminués. Les résultats sont donc trop faibles. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître la concentration de ces acides aminés pour effectuer un dosage précis. D'autre part, beaucoup de dérivés sulfurés organiques empêchent la réaction de nitration, même après plusieurs heures d'ébullition la solution reste incolore. On peut pourtant obtenir une nitration si on ajoute un grand excès d'acide nitrique 0.15 *N*.

Des études sont en cours pour rendre la méthode plus sélective, en particulier pour éliminer les sulfures organiques, mais le problème est complexe. En effet, la cystéine, par exemple, s'oxyde facilement en solution aqueuse, il semble donc aisé de l'éliminer par transformation en cystine, qui ne gêne pas. Pourtant, si la cystéine se trouve en présence de tyrosine, tout se passe comme si cette dernière stabilisait le composé sulfuré. Même après plusieurs jours en présence d'acide nitrique 0.15 *M*, l'effet perturbateur de la cystéine persiste. L'addition de fluorure, catalyseur d'oxydation de cette substance, est inopérante.

De toute façon, comme il est encore possible de doser 20 γ de tyrosine, une séparation chromatographique sur papier, même grossière, permettra, grâce à l'élimination des substances gênantes, d'effectuer un dosage satisfaisant de la tyrosine.

RÉSUMÉ

Il est proposé un dosage de la tyrosine par polarographie, après nitration à l'acide nitrique 0.15 *N*. Les résultats sont satisfaisants, la méthode est simple et rapide.

Bibliographie p. 577.

La limite inférieure de tyrosine qu'il est possible de doser est de 20 γ. La méthode est gênée par des quantités importantes de certains acides aminés et par un grand nombre de dérivés sulfurés organiques. L'erreur pour des quantités de tyrosine comprises entre 0.1 g/l et 0.3 g/l est de moins de 2%.

Le dosage colorimétrique proposé sur la même solution donne des résultats sensiblement identiques à ceux de la polarographie, mais la méthode est moins sélective.

SUMMARY

A simple and rapid method of determining tyrosine by polarography, after nitration with 0.15 *N* nitric acid, is proposed. The results are satisfactory. The low limit of tyrosine that can be determined is 20 γ. The method is impeded by considerable quantities of certain amino acids and by a large number of organic sulphur derivatives. The error for quantities of tyrosine between 0.1 g/l and 0.3 g/l is less than 2%.

Colorimetric determination of the same solution gives results appreciably similar to those obtained by polarography, but the method is less selective.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine polarographische Bestimmungsmethode für Tyrosin nach Nitrierung mit 0.15 *N* Salpetersäure wird vorgeschlagen. Die Ergebnisse sind befriedigend, die Methode ist einfach und rasch. Die kleinste noch bestimmbare Tyrosinmenge ist 20 γ. Grosse Mengen gewisser Aminosäuren und viele organische Schwefelverbindungen wirken störend. Der Fehler beträgt für Tyrosinmengen von 0.1—0.3 g/l weniger als 2%. Die kolorimetrische Bestimmung gibt für dieselbe Lösung nahezu dieselben Resultate wie die polarographische, doch ist diese Methode weniger selektiv.

BIBLIOGRAPHIE

[1] D. MONNIER ET Y. RUSCONI, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 1297.
[2] Y. RUSCONI, D. MONNIER ET P. E. WENGER, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 1943.

Reçu le 12 juillet 1952

THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF COPPER AND ZINC IN PLANTS AND SOILS

by

G. B. JONES

Division of Biochemistry and General Nutrition, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, University of Adelaide (South Australia)

INTRODUCTION

While there are several satisfactory colorimetric methods for the estimation of very small amounts of copper, the polarograph has provided the most precise and possibly the only critical method for the determination of zinc in biological materials. The polarographic methods of REED AND CUMMINGS[6], WALKLEY[12] and CHOLAK, HUBBARD AND BURKEY[1] have proved very satisfactory provided that the cobalt content of the sample is small relative to the zinc.

The supporting electrolyte usually employed for the simultaneous determination of copper and zinc is the molar ammonia-ammonium chloride solution suggested by HEYROVSKY[2], but this suffers the disadvantage that only the wave arising from the reduction of the cuprous ion is suitable for measurement. As, for equivalent concentrations, the measurable wave produced by copper is half the size of that produced by zinc, this electrolyte is not suitable when very small quantities of copper are involved.

Supporting electrolytes containing neutral or acidic tartrate, suggested by LINGANE[3] AND SUCHY[11], overcome this disadvantage as they permit the reduction of the cupric ion to metallic copper in one step, and the result is a wave nearly twice the size of that obtained in the ammonia-ammonium chloride solution. However, as zinc tends to be reduced irreversibly in the presence of tartrate ions and produces an extended wave distorted by the rise of the hydrogen wave, the use of tartrates in the supporting electrolyte is precluded if a precise determination of zinc is sought. The same is true of supporting electrolytes which contain citrates. As far as is known, the most suitable wave for the estimation of zinc is that produced in potassium thiocyanate-ammonium chloride solution (STOUT, LEVY AND WILLIAMS[10]; REED AND CUMMINGS[6]; WALKLEY[12]), yet this solution is unsuitable for copper.

It has been found that decinormal potassium hydrogen phthalate performs equally well for copper as for zinc. In this solution the wave for the full reduction

References p. 584.

of the cupric ion to the metallic state occurs at $E^1/_2$ = —0.10v V S.C.E.; and whereas the zinc wave, which occurs at $E^1/_2$ = —1.01v, indicates a reversible reduction, the rise of the hydrogen wave at —1.4v is sufficiently more negative to leave the zinc wave undistorted. Thus the phthalate solution will permit the simultaneous polarisation of copper and zinc without any loss of sensitivity in the determination of the former metal; and its use rather than ammonia-ammonium chloride is suggested, particularly when samples contain relatively small amounts of copper.

Details are also given of the simultaneous extraction of copper and zinc by means of dithizone, and of the elimination of cobalt, which, if present in appreciable quantities, seriously interferes with the determination of zinc.

Formerly, for precise determinations of copper and zinc on the one digest it was necessary to extract the copper with dithizone at pH 3, polarise it in acidic tartrate solution, then extract the zinc at pH 10 and polarise it separately in potassium thiocyanate-ammonium chloride solution. By using the phthalate supporting electrolyte the same results may be achieved with one extraction followed by one polarisation with no loss of precision.

REAGENTS

Dithizone solution — 0.05 per cent. dissolved in chloroform, purified in the manner suggested by SANDELL[7].

Dimethylglyoxime — 1 per cent. solution in glass-distilled ethanol.

Ammonium citrate — 5 per cent. solution, freed from metals by extraction with dithizone at pH 10.

Nitric, perchloric, hydrochloric and sulphuric acids — all distilled from pyrex stills.

Thymol blue — 0.1 per cent. solution in glass-distilled ethanol.

Ammonium hydroxide — prepared by absorbing gaseous ammonia in glass-distilled water.

Chloroform — good quality chloroform, washed with dilute sulphuric acid, refluxed over quicklime before distillation, and stabilised by the addition of one per cent. ethanol.

Potassium hydrogen phthalate 0.1*M* — B.D.H. Analar. If traces of heavy metals are present double recrystallisation is usually sufficient to remove them. A two per cent. solution W/V is prepared containing 0.01 per cent. gelatin, and the pH is adjusted to 5 by the addition of solid potassium hydroxide.

Distilled water — glass-distilled from pyrex equipment.

APPARATUS

A Sargent model XXI polarograph employing Heyrovsky cells with mercury pool anodes is used. Pyrex glassware is used throughout. Oxygen is removed from the solutions in the cells by bubbling hydrogen or nitrogen through them.

References p. 584.

the gas stream is purified by passage through a pair of wash bottles containing vanadyl sulphate reduced by nascent hydrogen as recommended by MEITES AND MEITES[4].

PROCEDURE

Plant Materials

Depending on the quantity of copper present, 1 to 2 g of oven-dried samples are wet digested in nitric, perchloric and sulphuric acids. Silica is removed by centrifugation. After the addition of 10 ml of ammonium citrate solution and three drops of thymol blue, ammonium hydroxide is added until the indicator has just turned a definite blue (pH 9.8-10). The solution is transferred to a separating funnel and extracted to exhaustion with the chloroform solution of dithizone: it is then washed twice with pure chloroform.

The extracts are collected in a test tube, and, after distillation of the chloroform, the dithizonates are decomposed with seven drops of sulphuric acid, 20 drops of nitric acid and two drops of perchloric acid. This decomposition is more satisfactory when carried out in a test tube rather than a beaker, due to the better refluxing of the acids in the former. The clear residue is transferred completely, with rinsings, to a beaker from which the water is evaporated and the sulphuric acid is fumed off: removal of the last trace of sulphuric acid is essential, otherwise the hydrogen wave rises too soon on the polarogram and distorts the zinc wave.

At this stage the extracted metals occur as anhydrous sulphates. If any lead is present, it is difficult to ensure complete solution of the residue in the supporting electrolyte. This may be overcome by wetting the residue with a few drops of dilute hydrochloric acid and evaporating again to dryness before dissolving the residue in 2 to 3 ml of potassium hydrogen phthalate. This solution is polarised in the cell from 0 to — 0.6v for the copper and from —1.0 to —1.6v for the zinc. If the first voltage span is extended to —0.8v, lead may also be estimated at the same time, as it is quantitatively extracted in the above process.

Soils

Whatever the method chosen for the extraction of the metals from the soil, the organic matter must be oxidised before proceeding with the analysis. This is achieved either by digestion with nitric, perchloric and sulphuric acids, or, in the case of highly calcareous soils, by oxidation with hydrogen peroxide and hydrochloric acid: the latter procedure circumvents precipitates of calcium sulphate which must be avoided as they adsorb both copper and zinc.

With highly ferruginous soils ammonium citrate is not capable of retaining all of the iron in solution at pH 10, so that most of the iron should be removed by extraction with amyl acetate as suggested by WELLS AND HUNTER[14].

There is usually sufficient cobalt in soils to interfere with the polarographic

References p. 584.

estimation of zinc unless special precautions are taken. The cobalt may be excluded by taking advantage of the insolubility in chloroform of its complex with dimethylglyoxime. After the pH has been adjusted to 9.8-10, 5 ml of dimethylglyoxime solution is added and allowed to stand for five minutes before the addition of the dithizone.

The subsequent extraction, decomposition and polarisation are carried out as described above for plant materials.

CHARACTERISTICS OF THE POLAROGRAPHIC WAVES

TABLE I

Metal	$E_{\frac{1}{2}}$ V S.C.E.*	$E_{\frac{1}{2}}$ V Anode Pool	Cathodic Reduction
Cu	—0.10v	—0.26v	Reversible
Bi	—0.23v	—0.39v	,,
Pb	—0.40v	—0.56v	,,
Zn	—1.01v	—1.27v	,,
Ni	—1.14v	—1.3v	Irreversible
Co	—1.24v	—1.4v	,,
H_2 wave	—1.4v	—1.56v	
Anode potential	+0.16v		

* S.C.E. = Saturated calomel electrode.

The half-wave potentials of various metals in 0.1*M* potassium hydrogen phthalate at 25° C.

The half-wave potentials of a number of metals in potassium hydrogen phthalate solution as well as the contact potential between mercury and the solution are listed in Table I. From the very extended waves of nickel and cobalt it is evident that these metals undergo irreversible reductions at the dropping mercury cathode in this electrolyte.

Since mercury in contact with this phthalate solution develops an electrode potential of +0.16v V S.C.E., the $E^1/_2$ value for copper becomes —0.26v V anode pool. This is sufficiently far from the applied zero potential to allow the wave to be satisfactorily measured without using positive potentials. Thus, for quantitative work, it is more convenient to use the mercury pool as the anode rather than a saturated calomel electrode.

EXTRACTION TECHNIQUE

WALKLEY[13] stresses the desirability of extracting zinc with dithizone at pH 10 in order to minimise the retention of zinc by silica which is appreciable if the extraction is performed at pH 8. At pH 10 copper is extracted by dithizone in the presence of citrate just as readily as at pH 3. All the other metals capable of forming chloroform-soluble dithizonates up to pH 10 (WICKMANN[15], SANDELL[7]) are also extracted, but apart from cobalt and nickel, the half-wave potentials

References p. 584.

of the other metals do not interfere with the polarographic determination of copper and zinc.

Appreciable quantities of bismuth ($E^1/_2$ —0.23v V S.C.E.) may distort the copper wave somewhat as its half-wave potential is only 0.13v more negative than that of copper. Samples containing sufficient bismuth to cause distortion should be extracted in the presence of potassium thiocyanate which successfully competes with dithizone without impairing the extraction of copper and zinc, although, according to WICKMANN[15], the optimum range for bismuth is pH 4 to 8.5, and at pH 10 bismuth is extracted only to the extent of 20 per cent.

For samples containing relatively small quantities of cobalt, *e.g.* plant materials, extraction with dithizone at pH 10 followed by a single polarisation in potassium hydrogen phthalate is very satisfactory.

INTERFERENCE DUE TO COBALT AND NICKEL

In all of the supporting electrolytes that were tested, the half-wave potentials of zinc and cobalt were found to be too close to one another to permit their separate measurement. So far no conditions have been found that will resolve the zinc and cobalt waves sufficiently to allow both to be determined in the one solution; PRAJZLER[5] attempts to circumvent this difficulty by measuring the combined wave, then suppressing the cobalt wave with ammonium oxalate, and measuring the zinc wave in a subsequent polarisation.

Chemical separation of these two metals prior to polarisation ensures a more precise estimation of zinc, and this may be accomplished by adding dimethylglyoxime before the addition of dithizone to solutions suspected of containing fairly large quantities of cobalt. If excessive quantities of cobalt are present the zinc "after-wave" is distorted.

As noted by SANDELL[8] and by SHIRLEY, BENNE AND MILLER[9] cobalt forms with dimethylglyoxime a complex which is quite insoluble in chloroform. This has been investigated and confirmed in the present study which provided evidence to prove that dimethylglyoxime prevents the extraction of cobalt by dithizone or by dibetanaphthylthiocarbazone and leaves unimpaired the extraction of copper and zinc. Obviously, the dimethylglyoxime must be added before the dithizone, otherwise a portion of the cobalt may be extracted with the zinc. In practice, ammonium citrate is added and the reaction is adjusted to pH 10 by the addition of ammonia, then dimethylglyoxime is added, and after being mixed thoroughly, the solution is extracted with dithizone dissolved in chloroform.

As mentioned earlier, it would appear that both cobalt and nickel undergo irreversible reductions in the phthalate electrolyte and it is difficult to estimate their half-wave potentials accurately. The nickel wave is spread equally before and after the zinc wave, and providing the concentration of nickel is small relative to the zinc, the wave of the latter should suffer little error if measured by interpolation.

References p. 584.

The cobalt wave extends between the zinc wave and the rise of the hydrogen wave and distorts the flat portion of the zinc "after-wave". The error that this introduces demands the removal of any appreciable quantities of cobalt which may be present in the assay.

In plant materials there is little likelihood of cobalt or nickel being present in quantities sufficient to cause serious error in the estimation of zinc. However, more cobalt or nickel may be encountered in soils, and although cobalt may be eliminated by the presence of dimethylglyoxime during the extraction with dithizone, large quantities of nickel may prove troublesome. If so, it is advisable first of all to extract the copper with dithizone at pH 3, then extract the nickel and immobilise the cobalt with dimethylglyoxime at pH 10, and finally extract the zinc with dithizone; the copper- and zinc-extracts may then be combined for polarisation. A partial extraction of copper (15 per cent.) by dimethylglyoxime at pH 10 precludes the possibility of removing the nickel without previously extracting the copper.

ACKNOWLEDGEMENTS

Grateful acknowledgement is made to Mr H. R. MARSTON, F.R.S., Chief of the Division of Biochemistry and General Nutrition, C.S.I.R.O. for his guidance; and to the technical assistance of Mr J. S. CHARNOCK.

SUMMARY

A method is described whereby the extraction and polarisation of copper and zinc with maximum sensitivity is possible. Interference from cobalt is prevented by extracting with dithizone in the presence of dimethylglyoxime.

The supporting electrolyte used is decimolar potassium hydrogen phthalate which permits satisfactory waves for both copper and zinc (with greater sensitivity for copper, than is the case with the ammonia-ammonium chloride electrolyte).

RÉSUMÉ

Une méthode est proposée où l'extraction et le dosage polarographique du cuivre et du zinc sont possibles, avec un maximum de sensibilité. Le cobalt gêne, mais il est éliminé au préalable par extraction avec la dithizone, en présence de diméthylglyoxime.

On utilise comme électrolyte de base une solution 0.1 molaire d'hydrogénophtalate de potassium permettant d'obtenir des vagues satisfaisantes, soit pour le cuivre, soit pour le zinc (avec une plus grande sensibilité pour le cuivre que ce n'est le cas avec l'électrolyte de base ammoniaque-chlorure d'ammonium).

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode wird beschrieben, welche die Extraktion und die polarographische Bestimmung von Kupfer und Zink mit grösster Empfindlichkeit gestattet. Das störende Kobalt kann mit Dithizon in Gegenwart von Dimethylglyoxim extrahiert werden. Als Grundelektrolyt wird 0.1 *M* saures Kaliumphthalat verwendet, welches sowohl für Kupfer wie für Zink gute Wellen gibt (für Kupfer ist die Empfindlichkeit grösser als mit Ammoniak-Ammoniumchlorid).

References p. 584.

REFERENCES

1 J. CHOLAK, D. M. HUBBARD AND R. E. BURKEY, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 754.
2 J. HEYROVSKY, *Physikalische Methoden der Anal. Chem.*, Leipzig, 1939, Vol. 3.
3 J. J. LINGANE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 583.
4 L. MEITES AND T. MEITES, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 984.
5 J. PRAJZLER, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 3 (1931) 406.
6 J. F. REED AND R. W. CUMMINGS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 489.
7 E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience Publishers, New York, 1944, p. 76.
8 E. B. SANDELL, *ibid.*, p. 339.
9 R. L. SHIRLEY, E. J. BENNE AND E. J. MILLER, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 300.
10 P. R. STOUT, J. LEVY AND L. C. WILLIAMS, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 10 (1938) 136.
11 K. SUCHY, *Coll Czech. Chem. Comm.*, 3 (1931) 354.
12 A. WALKLEY, *Aust. J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, 20 (1942) 139.
13 A. WALKLEY, *Aust. Chem. Inst. J. & Proc.*, 9 (1942) 29.
14 J. E. WELLS AND D. P. HUNTER, *Analyst*, 73 (1948) 671.
15 H. J. WICKMANN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 66.

Received August 11th, 1952

UTILISATION DES COURBES DE POLARISATION DANS LES DOSAGES COULOMÉTRIQUES

par

J. BADOZ-LAMBLING

Laboratoire de Chimie Analytique, Ecole Supérieure de Physique et Chimie, Paris (France)

La particularité des dosages coulométriques est la production électrochimique du réactif. Il est essentiel que le rendement en courant de cette production soit de 100%.

GAUGUIN[1] a montré dans un précédent mémoire comment les courbes de polarisation des différents systèmes oxydo-réducteurs permettent de déterminer a priori les conditions d'utilisation de ces derniers comme réactifs coulométriques.

Nous nous proposons dans ce travail de préciser à l'aide des courbes de polarisation les conditions d'obtention de quelques réactifs coulométriques courants (Br_2,Cl_2,I_2,Ce^{+4},Ag^+) avec un rendement de 100%.

Le rendement de l'oxydation d'un réducteur ou de la réduction d'un oxydant sera inférieur à 100% si une substance parasite est oxydée ou réduite en même temps. Un choix convenable de l'électrolyte indifférent et de la nature de l'électrode, permet d'éliminer tout système parasite autre que le solvant lui-même.

La plupart des dosages coulométriques sont réalisés avec une électrode de platine poli et en milieu sulfurique 0.1 à 3 *N*. Nous cherchons à préciser tout d'abord les domaines de potentiels où de telles solutions sont oxydées ou réduites.

Les courbes de polarisation $i = f(E)$ obtenues avec une électrode de platine poli et des solutions sulfuriques dont les concentrations varient de 0.1 à 3 *N* sont confondues à la reproductibilité des mesures près. Nous les schématisons sur la figure 1. De A en B oxydation de l'eau (E_A potentiel d'oxydation de l'eau), de C en γ réduction de l'oxygène dissous (E_C potentiel de début de réduction de l'oxygène), de C' en D' réduction de l'eau en absence d'oxygène dissous ($E_{C'}$ potentiel de début de réduction

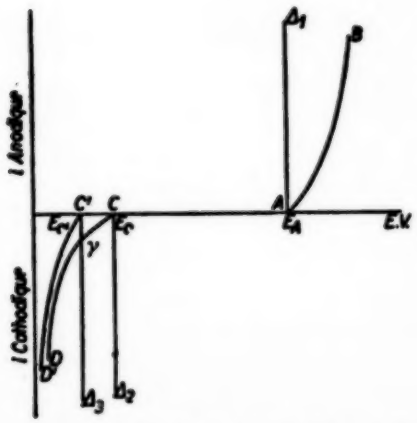


Fig. 1. Courbes de polarisation schématisées de solutions acides

Bibliographie p. 591.

de l'eau), de γ en D réduction de l'eau et de l'oxygène dissous. Les courants d'oxydation (courants anodiques) sont comptés positivement, les courants de réduction (courants cathodiques) sont comptés négativement. La droite Δ_1 divise la plage d'oxydation en deux régions: toute oxydation s'effectuant à un potentiel inférieur à E_A se fera avec un rendement de 100%, toute oxydation s'effectuant à un potentiel supérieur à E_A se fera avec un rendement inférieur à 100% et d'autant plus faible que le potentiel sera plus élevé. La droite Δ_2 divise la plage de réduction en deux régions et comme précédemment le rendement du réducteur ne sera de 100% que si cette réduction s'effectue à un potentiel supérieur à E_C'. Ceci est valable pour les solutions débarrassées de leur oxygène car en présence de ce gaz il faut considérer la droite Δ_2 et non la droite Δ_3. Le problème revient donc à déterminer comment se situent les courbes de polarisation des réducteurs I^-, Br^-, Cl^-, Ce^{+3}, Ag°, par rapport à la droite Δ_1. Pour l'étude de la production électrochimique de réducteurs que nous n'avons pas envisagée ici, il convient d'étudier de la même façon la position des courbes de polarisation des oxydants correspondant par rapport aux droites Δ_2 ou Δ_3.

Remarque: La présence d'un courant résiduel non additif empêche de déterminer avec précision les potentiels E_A, E_C, E_C'. La position des courbes et par conséquent les potentiels E_A, E_C, E_C', dépendent de la nature de l'électrode utilisée; il s'agit ici de platine poli. L'utilisation de mercure permet de déplacer E_C' vers des potentiels très négatifs comme en polarographie, mais le potentiel E_A est alors remplacé par le potentiel de début d'oxydation du mercure qui est beaucoup moins élevé. Enfin ces potentiels dépendent de la définition même de „début d'oxydation ou de réduction". Nous convenons ici de considérer qu'il y a oxydation ou réduction du solvant quand l'intensité du courant d'oxydation ou de réduction de ce solvant est égal à 0.1% de l'intensité du courant générateur que nous prenons égal à 1500 μA. Toute autre convention revient à déplacer légèrement les droites Δ_1, Δ_2, Δ_3, mais ne change en rien les renseignements généraux que l'on obtient à partir des courbes de polarisation.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le circuit d'électrolyse est formé par une pile et un rhéostat reliés d'une part à une électrode de platine fixe plongeant dans la solution, d'autre part à une électrode au calomel elle-même reliée à la solution par un pont d'agar-agar. La solution est agitée par un agitateur de verre tournant à vitesse constante. Un galvanomètre permet de mesurer l'intensité du courant, le potentiel de l'électrode de platine est mesuré par opposition d'une différence de potentiel connue et variable à la différence de potentiel ΔE existant entre cette électrode de platine et une seconde électrode au calomel. Nous prenons comme origine de potentiel celui de cette électrode au calomel saturée de chlorure de potassium.

Appareils utilisés:

Potentiomètre Jouan

Bibliographie p. 591.

Galvanomètre Sefram à 9 sensibilités, de 0.75 à 1500 μA pour 150 divisions. Electrode de platine poli de 0.8 cm^2 de surface.

Remarque: L'emploi d'une électrode de surface différente aurait pour seul effet de transformer les courbes dans une affinité orthogonale d'axe ox (axe des potentiels) et de rapport égal au rapport des surfaces.

Courbes de polarisation des réactifs étudiés

Les réducteurs peuvent être classés en deux groupes suivant la position relative du début du palier de diffusion et de la droite $\triangle_1$. Nous n'avons étudié ici que des réducteurs, mais le problème peut être abordé de la même manière pour des oxydants.

Dans un premier groupe nous faisons figurer les iodures et les bromures pour

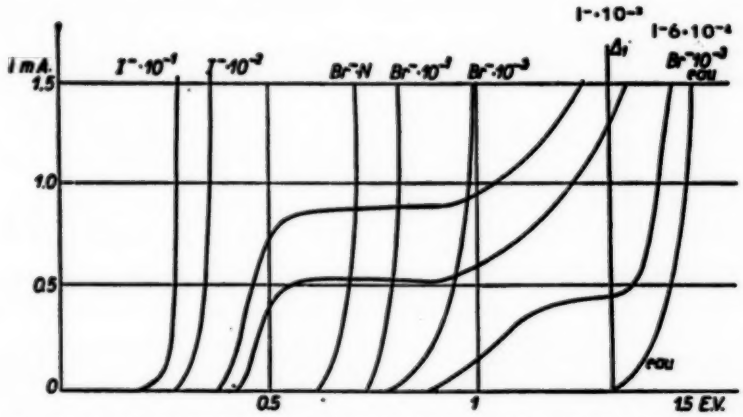


Fig. 2. Courbes de polarisation de solutions acides de bromure et d'iodure

lesquels le début du palier se situe à gauche de la droite $\triangle_1$. Nous reproduisons sur la figure 2 les courbes de polarisation obtenues avec des solutions sulfuriques normales d'iodure de potassium $10^{-1}N$, $10^{-2}N$, $10^{-3}N$, $6\cdot10^{-4}N$ et de bromure de potassium N, $10^{-1}N$, $10^{-2}N$, $10^{-3}N$.

Toute oxydation effectuée avec une intensité inférieure à celle du palier de diffusion se fait à un potentiel inférieure à E_A (droite $\triangle_1$) et par conséquent avec un rendement de 100%. Le palier de diffusion n'est pas atteint pour les courbes correspondant à des solutions dont les concentrations d'iodures ou de bromures sont égales ou supérieures à $10^{-2}N$, les intensités de ces paliers étant supérieures à l'intensité maximum compatible avec le dispositif expérimental. Pour des solutions plus diluées d'iodures (10^{-3} N), l'intensité du palier est égale à 900 μA; nous constatons de plus que ce palier se termine avant la droite $\triangle_1$, il s'agit probablement d'une oxydation des iodures en IO^- ou en IO_3^-. L'intensité du palier correspondant à une solution de bromure $10^{-3}N$ est égale à 450 μA. Ces valeurs numéri-

Bibliographie p. 591.

ques ne sont valables qu'à condition d'utiliser comme électrode génératrice, lors du dosage coulométrique, l'électrode ayant servi à tracer les courbes de polarisation. Il est de ce fait difficile de justifier les conditions expérimentales des différents auteurs[2 à 5] qui n'ont pas toujours précisé la surface de leur électrode ou l'intensité utilisée.

Dans un deuxième groupe nous faisons figurer les chlorures et le cérium céreux. D'après la figure 3, le début du palier se situe au delà de la courbe de l'eau donc à droite de la droite Δ_1. Dans ce cas il ne suffit plus que l'intensité de courant soit inférieure à l'intensité limite de diffusion, il faut que la concentration du réducteur soit suffisante pour que la courbe de polarisation correspondante se situe au moins partiellement à gauche de la droite Δ_1. Nous voyons (Fig. 3) qu'une solution normale d'acide chlorhydrique peut être électrolysée avec un rendement de 100% avec l'intensité maximum utilisable (c'est-à-dire 1500 μA) alors que pour une solution $10^{-1}N$ ce rendement ne demeure égal à 100% que si l'intensité génératrice est inférieure à 500 μA (cette valeur n'est d'ailleurs qu'un ordre de grandeur étant donné la reproductibilité des résultats). La courbe relative à une solution $10^{-2}N$ est confondue avec celle de l'eau, il n'est plus possible d'oxyder les chlorures quantitativement. SWIFT et ses collaborateurs[6] constatent en effet une erreur par excès lorsqu'ils dosent l'arsenic trivalent par coulométrie dans une solution de chlorures $5 \cdot 10^{-2}N$; il n'est pas possible de donner une explication plus quantitative de ces résultats sans connaître la surface de l'électrode utilisée par ces auteurs.

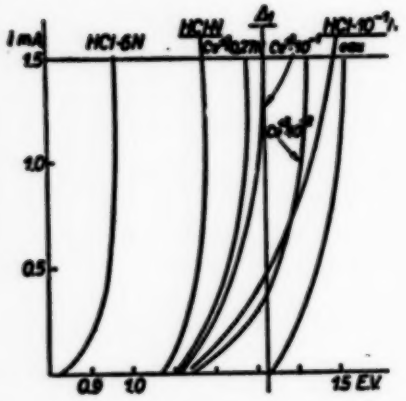


Fig. 3. Courbes de polarisation de solutions acides de chlorure et de cérium (III)

Remarque: en présence d'un excès de chlorure ou de bromure, l'électrode de platine risque d'être attaquée et de devenir la substance parasite qui abaisse le rendement; ce phénomène ne peut être mis aisément en évidence par les courbes de polarisation mais seulement par un contrôle direct du rendement. Les auteurs ne signalent cette oxydation qu'en présence d'acide chlorhydrique 6 N[6]; la courbe de polarisation correspondante (Fig. 3) correspond probablement à l'oxydation simultanée du platine et des chlorures.

Les courbes relatives aux solutions céreuses en milieu sulfurique normal de concentration 0.27 N (voisin de la saturation) et 0.1 N se situent à gauche de la droite Δ_1 et permettent un rendement de 100%. La courbe relative à une concentration $10^{-2}N$ coupe cette droite; il faut alors utiliser une intensité génératrice inférieure à 350 μA (intersection de Δ_1 et de la courbe), pour maintenir le rendement à 100%. Les courbes relatives aux solutions $10^{-3}N$ sont confondues avec

Bibliographie p. 591.

celle de l'eau, il n'y a plus d'oxydation quantitative possible. FURMAN et ses collaborateurs [7] utilisent une solution céreuse de concentration 0.1 *N* et obtiennent un rendement de 100%; la surface de l'électrode n'est pas précisée.

Il ressort des considérations précédentes que dans le cas de l'électrolyse de solutions d'iodures et de bromures, il est possible d'utiliser des solutions très diluées à condition d'employer une électrode dont la surface sera d'autant plus grande que l'intensité génératrice sera plus élevée. Par contre il est nécessaire dans le cas des chlorures et du cérium (III) d'avoir des solutions suffisamment concentrées pour éviter l'oxydation simultanée de l'eau.

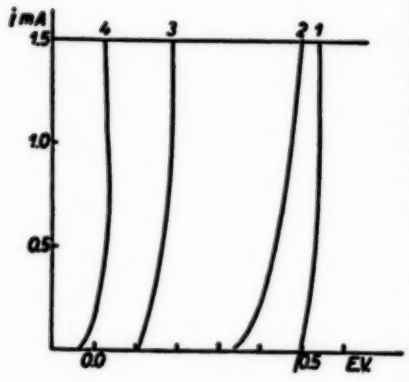


Fig. 4. Courbes de dissolution de l'argent

Le cas de l'argent utilisé comme réactif coulométrique est un peu particulier car le réducteur est alors le métal constituant l'électrode génératrice; il n'y a plus lieu de considérer de courant limite de diffusion. Sur la figure 4 nous avons tracé les courbes de polarisation d'une électrode d'argent de 1 cm^2 de surface dans différents milieux. Courbe (1), dissolution de l'argent dans une solution acide (pH = 1) de nitrate d'argent $10^{-1}N$; courbe (2), dissolution de l'argent dans une solution d'acide nitrique $10^{-1}N$; courbe (3), dissolution de l'argent dans une solution de HCl $10^{-2}N$; courbe (4), dissolution de l'argent dans une solution de HBr $10^{-2}N$.

La position des courbes (1) et (2) comparée à celle de l'oxydation des chlorures et des bromures (figures 2 et 3) nous montre que l'argent est oxydé avant les chlorures et les bromures: les courbes (3) et (4) correspondent donc plus probablement à la dissolution de l'argent en présence de chlorure et de bromure qu'à l'oxydation de ces derniers en chlore et brome qui attaqueraient l'argent métallique comme le supposait SZEBELLEDY[8]. Il est donc possible de réaliser un dosage coulométrique de ces halogénures. Pour un tel dosage le système indicateur est constitué par une électrode au calomel et une électrode de platine. Le potentiel de cette dernière électrode est maintenu à +160 mv, potentiel qui se situe sur le palier de diffusion du nitrate d'argent. La figure 5 représente l'intensité du courant indicateur en fonction du temps. On note une croissance anormale du courant

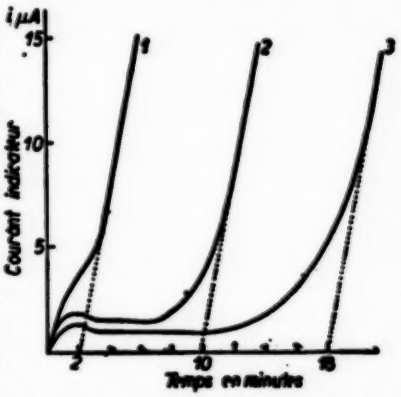


Fig. 5. Intensité du courant indicateur en fonction du temps:
Courbe (1), essai à blanc
Courbe (2), solution de chlorure $10^{-4}N$
Courbe (3), solution de chlorure $2 \cdot 10^{-4}N$
Intensité du courant générateur: $890 \cdot 10^{-6}$ A.

Bibliographie p. 591.

indicateur au moment de la fermeture du circuit générateur qui se traduit sur la courbe (1) par un point d'inflexion et sur les courbes (2) et (3) par un léger maximum; cette anomalie ne perturbe cependant pas le dosage. L'ampérométrie directe des chlorures a été étudiée par KOLTHOFF[9]. L'auteur signale que l'on est limité vers les faibles concentrations par le produit de solubilité des chlorures; cet inconvénient existe de la même manière en coulométrie, méthode qui n'est supérieure à l'ampérométrie simple que pour la production d'un réactif instable ou le dosage des traces faibles. Ainsi dans ce cas particulier, l'ampérométrie directe est plus simple et aussi sensible. Cette sensibilité a été encore améliorée par PARKS[10] qui a réalisé dans le mélange eau-acétone le dosage ampérométrique de traces de chlorure, bromure et iodure; il atteint une concentration de chlorure égale à $5 \cdot 10^{-5} N$ et de bromure ou d'iodure égale à $10^{-6} N$. Ainsi bien que la production d'ions Ag^+, avec un rendement de 100%, soit très aisée, il ne semble pas que l'argent métallique constitue un réactif coulométrique intéressant étant donné la grande stabilité des solutions de nitrate d'argent.

RÉSUMÉ

La connaissance des courbes de polarisation permet de préciser les conditions d'obtention, avec un rendement de 100%, des réactifs coulométriques. Nous envisageons le cas de l'oxydation électrochimique de quelques réducteurs: Cl^-, Br^-, I^-, Ce^{+3}, Ag°. On obtient un rendement de 100% quelle que soit l'intensité génératrice dans le cas de l'argent alors que pour des solutions d'iodure et de bromure il est nécessaire que cette intensité soit inférieure à celle du palier de diffusion. Enfin pour des solutions de chlorure et de cérium(III) ce rendement ne peut être maintenu que si la concentration de ces réducteurs est suffisante pour que l'oxydation de l'eau n'ait pas lieu simultanément; cette concentration est de l'ordre de $10^{-1} N$ pour les deux réactifs mais dépend de l'intensité génératrice imposée.

SUMMARY

From polarisation curves it is possible to deduce accurately conditions for obtaining, with 100% yield, coulometric reagents. The case of electrochemical oxidation of some reducing agents: Cl^-, Br^-, I^-, Ce^{+3}, Ag°, is considered. A yield of 100% is obtained, whatever the generating intensity in the case of silver may be, whereas for iodide and bromide solutions it is necessary that this intensity be below the level of the intensity of diffusion. For solutions of chlorides and cerium(III) this yield can only be maintained if the concentration of these reducing agents is such that oxidation of water does not take place simultaneously; this concentration is of the order of $10^{-1} N$ for the two reagents but depends on the generating intensity imposed.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Polarisationskurven kann man die Bedingungen ermitteln, unter denen die coulometrischen Reagentien mit einer Ausbeute von 100% erhalten werden. Die elektrochemische Oxydation einiger Reduktionsmittel Cl^-, Br^-, I^-, Ce^{+3}, Ag° wird erörtert. Im Falle des Silbers erhält man bei jeder Stromstärke eine Ausbeute von 100%, während im Falle der Jodid- und Bromidlösungen die Intensität geringer sein muss als diejenige, welche der Diffusionsstufe entspricht.

Bibliographie p. 591.

Für Lösungen von Chloriden und Cr(III) endlich kann diese Ausbeute nur dann erhalten bleiben, wenn die Konzentration der Reduktionsmittel so gross ist, dass die Oxydation des Wassers nicht gleichzeitig stattfindet; diese Konzentration ist für beide Reagentien von der Grössenordnung $10^{-1}N$, hängt aber von der angelegten Stromstärke ab.

BIBLIOGRAPHIE

1 R. GAUGUIN ET G. CHARLOT, *Anal. Chim. Acta*, 7 (1952) 408.
2 J. W. SEASE, C. NIEMANN ET E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 197.
3 R. J. MYERS ET E. H. SWIFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1047.
4 R. A. BROWN ET E. H. SWIFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2717.
5 W. S. WOOSTER, P. S. FARRINGTON ET E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1457.
6 P. S. FARRINGTON ET E. H. SWIFT, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 332.
7 W. D. COOKE, C. N. REILLEY ET N. H. FURMAN, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1662.
8 L. SZEBELLEDY ET Z. SOMOGYI, *Z. Anal. Chem.*, 112 (1938) 385.
9 I. M. KOLTHOFF, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1303.
10 T. D. PARKS, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 553.

Reçu le 21 août 1952

SOCIETY OF PUBLIC ANALYSTS AND OTHER ANALYTICAL CHEMISTS

Ordinary Meeting of the Society

An Ordinary Meeting of the Society, organised by the Biological Methods Group, was held at 7 p.m. on Wednesday, November 5th, 1952, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, Londen, W 1. Dr. J. R. NICHOLLS, C.B.E., President of the Society, was in the Chair.

The subject of the meeting was *The Bio-assay of Vitamins, with Special Reference to Microbiological Methods*, and the following papers were presented and discussed:

Vitamin Assays - The Relative Roles of Chemical, Biological and Microbiological Tests, by L. J. HARRIS, Sc.D., D.Sc., Ph.D., F.R.I.C.

Historically, the determination of vitamin activity originated in (1) tests upon human subjects, in preventing or curing a specific deficiency disease. Later developments were (2) the use of experimental animals; then (3) chemical tests; and, lastly, (4) microbiological assays. Nevertheless, the final criterion of vitamin value still remains the cure or prevention of a deficiency disease.

Chemical analysis does not necessarily measure the same thing as a biological or microbiological assay. The chemical test is the measure of the *amount* of a substance (or related group of substances) in the food material or extract under examination; whereas the bio-assay may indicate, rather, the *over-all-effective potency*, in relation to the vitamin in question. Various factors, which may be present in a food or extract to be analysed, can act either synergistically with, or antagonistically to, the vitamin; and may thus influence the result of the bio-assay. Similar considerations apply also to microbiological methods. Some typical examples were cited.

It is open to the bio-assayist either (a) to measure the over-all effective potency, or, alternatively, (b) to endeavour to allow for the effect of such additional factors that may influence the result of the bio-assay. With the latter type of procedure, the values as determined chemically, biologically and microbiologically can be virtually identical. Numerous examples were cited, showing the good agreement that was obtained between the results of chemical, biological and microbiological assays, when such precautions were taken to eliminate possible errors arising from the presence of non-specific factors, or the influence of antagonists or synergists.

For some vitamins (e.g., vitamin D), only biological methods are so far generally available. For other vitamins (e.g., A, E, K), there are chemical and biological methods, but no generally applicable microbiological procedures. For numerous other vitamins (viz., those of the B group) there is a choice between all three types.

For checking whether a given method of assay is reliable or not, the following "criteria of reliability" may be applied: (a) quantitative recovery of added vitamin; (b) freedom from interference from related or inhibiting substances, causing too high or too low a result, respectively; (c) agreement with other methods, chemical, biological and microbiological; (d) high reproducibility and low standard error.

Selection of Methods for Routine Assays for Members of the Vitamin B Complex, by H. PRICHARD, M.Sc., F.R.I.C.

Microbiological assay techniques, no longer regarded as the sole purview of specialised laboratories, are now being accepted as one of the general analytical procedures. In choosing methods to be adopted, however, factors such as simplicity, speed and convenience have to be considered as well as accuracy.

In general, tube methods are more sensitive than plate methods but, in some instances, the latter have the advantage of being quicker. For the laboratory dealing with the assessment of vitamin potency of foodstuffs, the method of preparation of the sample for assay has a bearing on whether a tube or plate assay is used.

Methods adopted for assay of eight members of the vitamin B complex in a routine laboratory were described and the reason for the choice discussed.

The Efficient Planning of Microbiological Assays, Particularly Assays of Vitamin B_{12}, by E. C. WOOD, B.Sc., Ph.D., A.R.C.S., F.R.I.C.

The kind of experimental design most frequently used at present for microbiological assays not of the slope-ratio type was examined and shown to be inefficient in the amount of information obtained in relation to the experimental work done. Suggestions were put forward for a modified design that makes it possible to calculate fairly simply both the mean result and its precision, and to test the validity of the assay, with some simplification of the experimental work. The points made were illustrated by reference to the data of actual assays of vitamin B_{12}.

Meeting of the Scottish Section

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society was held at 7.15 p.m. on Wednesday, November 5th, 1952, in Room 246, The Royal Technical College, George Street, Glasgow, C.1, when a lecture on *Quantitative Microscopy in Relation to Plant Tissue* was given by FRANCIS FISH, B. Pharm., Ph.D. (Department of Pharmacy, The Royal Technical College). 20 members and friends were present.

A review of the development of the "lycopodium method" for the quantitative determination of vegetable materials in powdered foods and drugs was made. Usefulness and limitations of the method were discussed.

Examples of the determination of maize starch in wheat flour and of foreign organic matter in powdered drugs such as stem in ipecac, stalk in senna leaf and in cloves, husk and shell in pepper, cassia in cinnamon. The quantitative determination of senna leaf in Compound Powder of Liquorice and of linseed in cattle cake was quoted.

A demonstration of the equipment and materials used in quantitative microscopy was given after the lecture.

REVUE DES LIVRES

Lehrbuch der organischen Chemie (in drei Bänden) von F. KLAGES, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1952, 1. Band, 1. Hälfte: 531 Seiten, 12 Abb. in Ganzleinen geb. DM 68.—.

La conception en quelque sorte classique des Traités de Chimie Organique permet de moins en moins de rendre une image fidèle de cette branche de la chimie. Une classification souvent arbitraire met en valeur les différences existant entre les dérivés étudiés, au détriment des analogies en réalité beaucoup plus importantes. D'autre part, le caractère purement descriptif de ces ouvrages ne laisse que très peu de place aux bases physico-chimiques et aux théories modernes qui dominent de plus en plus la chimie organique.

Rompant avec cette tradition, le Prof. F. KLAGES présente un traité où il s'ingénie à construire une vue d'ensemble de la chimie organique. L'étudiant ne se trouve plus devant une série de cas particuliers, mais devant un édifice logique où chaque fait a ses tenants et ses aboutissants.

A ce jour seul le premier volume a paru. Il comprend la première partie de la chimie organique systématique: dérivés hydrogénés, halogénés et oxygénés. Le volume 2 (à l'impression) comprendra la fin de la systématique: dérivés azotés, métalloïdiques, organométalliques et cycliques. Dans ces deux volumes, toute classification arbitraire a été supprimée; c'est ainsi que l'auteur traite simultanément les dérivés aliphatiques et aromatiques, par exemple.

Le volume 3 (à l'impression) passera en revue la chimie organique générale ainsi que ses incidences physico-chimiques, alors que le volume 4 (prévu pour 1953) sera réservé à quelques grands chapitres tels que les sucres, les colorants, les macromolécules, les dérivés de l'isoprène, les graisses, les protéines et les bases de la biochimie.

Nous nous réservons de revenir sur cet ouvrage de valeur lorsque nous aurons eu en mains les volumes encore à paraître.

G. BARBEZAT (Genève).

Cours d'analyse des Produits des Industries Chimiques, par A. MEURICE ET C. MEURICE. Tome I. *Les industries minérales.* VI 446 pages, 16×25 cm, 56 Figures, tableaux et tables, 3ème édition, Dunod, Paris, 1949, Relié: 2650 Fr.

Le premier tome de ce cours est consacré aux industries minérales: industries du verre, de la céramique, de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, analyse des gaz en bonbonnes (chapitre nouveau), analyse des sels métalliques les plus importants, oxydants et décolorants, les pigments minéraux, méthodes de contrôle des bains d'électro-déposition (chapitre nouveau).

Tome II. *Peintures — Savons — Détergents.* 360 pages, 16×25 cm, 34 Figures, 3ème édition, Dunod, Paris, 1952, Relié: 2800 Fr.

Le Tome II se rapporte à des industries organiques: industries des peintures, des vernis et des mastics (liants, siccatifs, mastics, peintures et vernis cellulosiques, pigments, etc.), industrie du savon (huiles, savons, glycérine), détergents synthétiques, interprétation des résultats d'analyse et exemples.

Les matières premières et les produits finis de chaque industrie sont examinés chimiquement, physiquement et mécaniquement.

Cette troisième édition a été entièrement remaniée et enrichie. Elle tient compte des récents progrès de l'industrie et des exigences actuelles.

On ne peut que féliciter les auteurs pour l'ouvrage qu'ils ont fait paraître, il sera de la plus grande utilité non seulement dans l'enseignement, mais aussi dans la pratique, surtout dans les laboratoires d'analyses et de contrôles.

Y. RUSCONI (Genève)

ANALYTICA CHIMICA ACTA

VOL. 7 (1952)

SUBJECT INDEX

Chr. = Chromatography — chromatographie — chromatographische Analyse
Col. = Nephelometric and Colorimetric analysis — Néphélométrie et colorimétrie — nephelometrische und kolorimetrische Analyse
Grav. = Gravimetric analysis — gravimétrie — gravimetrische Analyse
Id. = Identification reactions — identification (réactions) — Identifizierungsreaktionen
M. = Miscellaneous — divers — Verschiedenes
Pol. = Polarography — polarographie — Polarographie
Pot. = Potentiometric, conductometric, amperometric and coulometric analysis — potentiométrie, conductométrie, ampérométrie et coulométrie — potentiometrische, konduktometrische, amperometrische und coulometrische Analyse
Th. = Theorical — théorie — Theoretisches
Vol. = Volumetric analysis — volumétrie — volumetrische Analyse

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Th.	Vol.
Acétate triple (Na)					501				
Acid(e)-base							105	105	
Adsorption, indicateur									
indicator									
Indikator									243
Ag				387					243
Al			308						
Al, alliages									
alloys									
Legierungen	268	523							
Alliages légers		338							
		523							
Anorganische Ionen	261			261					
	458			458					
B, composés									
compounds									
Verbindungen				226					
Basic salts }					1			1	
Basische Salze }					127			127	
Be			37						
Bi		523							
Bicarbonate valves }									
Bicarbonatventil }					438				
Book reviews					101				
					290				
					386				
					480				
					594				
Bücherbesprechungen					101				
					290				
					386				
					480				
					594				
Buffer solutions					20			20	
C					274				

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Th.	Vol.
Carbonyl, compounds		238	238						
Verbindungen									
Cations inorganiques	458								
Cations trivalents					304				
Chelate complex(e)									
Komplex							141		141
Chlorid(e)									330
Chlorit(e)									494
Chlorure									330
Co		523							
		561							
Communications					95				
					196				
					385				
					476				
					592				
Composés carbonylés		238	238						
Coulometric determinations									
Coulométrie							408	408	
Cr		523							
Cu						578			
Dioximes		291						291	
Dissociation, constant(e)s									
Konstanten		291						291	
Dreifaches Acetat (Na)					501				
End point / Endpunkt								156	156
Fe		324					470		
		523							
Fer(III) / Ferric iron / Ferri-Ionen							470		
Ferrocyanid(e) / Ferrocyanure									302
Filterstäbchen / Filtre d'immersion					438				
H					274				
Halide derivatives					185				185
Halogen(e)					319				
					402				
Halogenderivaten / Halogénés, dérivés					185				185
Hf				390					
Hg				387					
Hydrocarbon mixtures / Hydrocarbures					277				
Immersion filter					438				
Indicateur / Indicator / Indikator									446

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Th.	Vol.
Inorganic ions }	261			261					
Ions inorganiques }	458								
K						380			
Kationen, anorgan.	458								
Kationen (dreiwertige)					304				
Kohlenwasserstoffen					277				
Leichtmetall, Legierungen }		338							
Light metal alloys }		523							
Livres, revue					101				
					290				
					386				
					480				
					594				
Matières organiques				396					
Metals, trivalent					304				
Mineral-Öl					512				
Mn				393					
Mo		57							
Molybdat(e)		483					470		
N		67							
Ni		523							
Nitrat(e)		68							507
		349							
Organic matter }									
Organische Substanz }				396					
Oxydo-réduction, réactions								15	15
Pb			451						
Penicillin }		255		255					
Pénicilline }									
Penizillin }									
Pétroles (densité)					512				
Petroleum products (density determinations)									
pH								203	
Phosphat(e), élimination				31					
Entfernung									
removal									
Phosphites }		191							
Phosphite }									
Polarisation courbes }							77	77	
Polarisation curves }						172	172	172	
Polarisationskurven }							360	360	
							408	408	
							585	585	
Pufferlösungen					20			20	
Redox Reactions }								15	15
Redoxreaktion }									
Reducing agents }							585		
Réducteurs }									
Reduktionsmittel }									

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Th.	Vol.
S					319				
Säure-Base-Paare							105	105	
Sb		313		313					441
		462							
Sels basiques					1			1	
					127			127	
Sn		355			27				
		523							
Soupapes au bicarbonate					438				
Sulfamidés				42					
Sulfonamid(e)				417					
				428					
Tampon, solutions					20			20	
Ti		523							
Trichloracetic acid		70							
Trichloracétique acide									
Trichloressigsäure									
Triple acetate salts (Na)					501				
Tryptophan(e)						286			
Tyrosin(e)		567				567			
V									33
Virage								156	156
W		483		24					
Zn						578			
Zr		523		390					

ANALYTICA CHIMICA ACTA

VOL. 7 (1952)

AUTHOR INDEX

ALLEN, S. H., AND HAMILTON, M.B., The estimation of molybdenum and of tungsten by dithiol 483

ANDERSON, J. R., O'BRIEN, K. G., AND REUTER, F. H., Reaction of boron compounds with hydroxyquinones. A colour test of diagnostic value 226

ARIEL, M., see CIMERMAN, C.

BADOZ-LAMBLING, J., Utilisation des courbes de polarisation dans les dosages coulométriques 585

BANKS, C. V., AND CARLSON, A. B., Determination of acidic dissociation constants of several *vic*-dioximes 291

BELCHER, R., AND INGRAM, G., An apparatus for the microdetermination of sulphur and halogens in organic compounds by the rapid combustion process 319

——, AND WEST, T. S., Mercurous nitrate as a reductimetric reagent. VIII. The potentiometric titration of ferric iron in the presence of ions forming highly coloured thiocyanates 470

BERTIN, C., Réactions acides-bases dans les mélanges eau-solvent 105

BESSO, Z., MONNIER, D., ET WENGER, P. E., Un microdosage polarographique du tryptophane 286

——, see MONNIER, D.

BISHOP, E., The mathematical treatment of redox reactions in volumetric analysis 15

BOLLE, S., see BURRIEL-MARTÍ, F.

BOOTH, M. H., see SIMONSEN, S. H.

BOOY, H., see WATERMAN, H. I.

BROACH, W. J., see KOMARMY, J.M.

BROWN, E. G., The reaction of sodium arsenite with sodium chlorite 494

——, AND HAYES, T. J., The determination of iron in delustred rayon 324

BURRIEL-MARTÍ, F., LUCENA-CONDE, F., AND BOLLE, S., Note on the titration of ferrocyanide in the presence of cyanide 302

BUSCARONS, F., ET MIR, P., Semimicro détermination de dérivés halogènes 185

CARLSON, A. B., see BANKS, C. V.

CHARLOT, G., see GAUGUIN, R.

CIMERMAN, C., AND ARIEL, M., A microanalytical volumetric method for the determination of antimony in lead-base and tin-base alloys 441

COURSIER, J., Interprétation des mesures potentiométriques au moyen des courbes de polarisation 77

CRAWLEY, R. H. A., Determination of nitrogen in steel 63

DE REEDER, P. L., Qualitative and quantitative analysis of mixtures of sulfonamides

I 42

II 417

III 428

DESCHAMPS, P., see GELOSO, M.

DE SOUSA, A., Une micro-réaction pour le manganèse dans les minerais et dans les silicates . 393

——, Une réaction micro-photochimique du tungstène 24

DESSY, R., see FREISER, H.
DE VRIES, G., UND VAN DALEN E., Notiz zur Mikro-Elementaranalyse mit dem leeren Verbrennungsrohr 274
EECKHOUT, J., On the calculation of hydrogen ion concentration in salt solutions 203
FEIGL, F., UND SCHAEFFER, A., Eine neue Methode zur massanalytischen Bestimmung von Nitraten 507
FIGGIS, B., AND GIBSON, N. A., The detection and estimation of micro-quantities of antimony 313
FREISER, H., AND DESSY, R., Neutralization capacities of buffer solutions 20
GAUGUIN, R., Utilisation des courbes de polarisation dans les dosages électrochimiques
I. Propriétés générales . . . 172
II. Potentiométrie à intensité constante 360
——, ET CHARLOT, G., III. Coulométrie à intensité constante . 408
GELOSO, M., ET DESCHAMPS, P., Introduction á l'étude des sels basiques insolubles
I. Généralités sur la définition et l'étude des sels basiques. Détermination de l'indice de basicité d'un sel basique insoluble 1
II. Etude des courbes de précipitation des sels basiques insolubles. Produits de solubilité des sels basiques et des hydroxydes 127
GERTNER, A., see IVEKOVIĆ, H.
GHE, A. M., see VENTURELLO, G.
GIBSON, N. A., see FIGGIS, B.
GOUVERNEUR, P., AND VAN DIJK, H., Balanced column method for density determinations on small samples of petroleum products 512
GRAUER, A., see NEUBERG, C.
HAHN, F. L., Analytische Anwendungen von Komplexonen. II. Die kolorimetrische Nitratbestimmung 68
——, Eine allgemeine Theorie der massanalytischen Umschlagsschärfe 156
——, Einfache und Wirksame Arbeitshilfen: (I) Filterstäbchen; (II) Bicarbonatventil 438
HAIGHT, JR., G.P., see ROGERS, L.B.
HAMILTON, M. B., see ALLEN, S. H.
HAYES, T. J., see BROWN, E. G.
HENRICKSON, R. B., AND SANDELL, E. B., Photometric determination of traces of molybdenum after sulfide precipitation 57
HUMMEL, R. A., AND SANDELL. E. B., Separation of aluminium from iron with thioglycolic acid 308
HURÉ, J., KREMER, M., ET LE BERQUIER, F., Dosage gravimétrique rapide du béryllium dans les béryls 37
INGRAM, G., see BELCHER, R.
IVEKOVIĆ, H., AND GERTNER, A., The distinguishing of organic matter in water 396
JEAN, M., Analyse des alliages légers à base d'aluminium par les méthodes spectrophotométriques
I. 338
II. 523
——, Dosage colorimétrique de l'antimoine dans les zincs, aluminiums et étains et dans leurs alliages 462
JENSEN, E., Rapid procedure for the determination of cobalt in plant material 561
JONES, G. B., The polarographic determination of copper and zinc in plants and soils 578
KARSTEN, P., KIES, H. L., AND WALRAVEN, J. J., Turbidimetric determination of tin (IV) with 3-nitro-4-hydroxybenzenearsonic acid 355
KIES, H. L., see KARSTEN, P.
KOMARMY, J. M., BROACH, W. J., AND TESTERMAN, M. K., Quantitative photometric analysis of high nitrate containing solids as applied to phenoldisulfonic acid method . . 349
KREMER, M., see HURÉ, J.
LE BERQUIER, F., see HURÉ, J.
LEDERER, M., Paper chromatography of inorganic cations. IV 458
LIANG, SHU-CHUAN, AND LU, KUO-I, On the determination of lead as normal phosphate . . 451
LU, KUO-I, see LIANG, SHU-CHUAN
LUCENA-CONDE, F., see BURRIEL-MARTÍ, F.
MILLS, G. L., The colorimetric esti-

mation of trichloracetic acid 70
MIR, P., see BUSCARONS, F.
MONNIER, D., ET RUSCONI, Y., Un dosage polarographique et colorimétrique de la tyrosine 567
——, ET BESSO, Z., Dosage polarographique indirect de l'ion potassium 380
——, , see BESSO, Z.
NEUBERG, C., GRAUER, A., AND PISHA, B. V., The precipitation of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine. Formation of isomeric dinitrophenylhydrazones . . 238
NJEGOVAN, N. V., see ŠUŠIĆ, S. K.
NUTTEN, A. J., AND STEPHEN, W. I., Studies in the separation of phosphate in elementary qualitative analysis. II. Rapid preparation of the reagent using alkyl titanates 31
O'BRIEN, K.G., see ANDERSON, J.R.
PEDLEY, E., An isomer of *p*-dimethylaminobenzalrhodanine as a colour reagent for silver and mercury 387
PISHA, B. V., see NEUBERG, C.
PUNGOR, E., see SCHULEK, E.
REUTER, F. H., see ANDERSON, J.R.
ROGERS, L. B., AND HAIGHT, Jr., G. P., Alcohol content of several triple-acetate salts of sodium 501
RUSCONI, Y., see MONNIER, D.
SANDELL, E. B., see HENRICKSON, R. B.
——, see HUMMEL, R. A.
SCHAEFFER, A., see FEIGL, F.
SCHULEK, E., UND PUNGOR, E., Adsorptionserscheinungen an den Oberflächen von Silberjodidpartikelchen "in statu nascendi" 243
——, UND ——, Die Rolle der Elektronenaffinität der Halogene in der chemischen Analyse 402
——, UND ——, Die Verwendung des Silberjodid-*p*-äthoxychrysoidin-Adsorbats als Säure-Base Indikator 446
SCHWARZENBACH, G., Chelate complex formation as a basis for titration processes 141
SIMONSEN, S. H., The determination of small amounts of vanadium in the presence of large amounts of uranium 33
——, AND BOOTH, M. H., The effect of acidity upon the contamination of tin(IV) sulfide by cobalt 27
SMIT, G. B., Détermination de l'ion chlorhydrique dans de l'eau condensée 330
STEPHEN, W. I., see NUTTEN, A. J.
ŠUŠIĆ, S. K., AND NJEGOVAN, N. V., On the separation of trivalent from divalent metals by the method of Šolaja 304
TESTERMAN, M. K., see KOMARMY, J. M.
VAN DALEN, E., see DE VRIES, G.
VAN DIJK, H., see GOUVERNEUR, P.
VAN LIGTEN, J. W. L., see VAN NIEUWENBURG, C. J.
VAN NIEUWENBURG, C. J., AND VAN LIGTEN, J. W. L., On the microscopic distinction of zirconium and hafnium . . . 390
VENTURELLO, G., AND GHE, A. M., Paper chromatographic analysis of aluminium alloys . . 268
——, AND ——, Qualitative and quantitative paper chromatography of inorganic ions . . 261
VERMEIL, C., Microiodométrie au spectrophotomètre. Application au microdosage des phosphites 191
WACHSMUTH, H., Quelques réactions chimiques qualitatives et quantitatives de la pénicilline 255
WALRAVEN, J. J., see KARSTEN, P.
WATERMAN, H. I., AND BOOY, H. The connection between the specific refraction, the dispersion and the structure of saturated hydrocarbon mixtures 277
WENGER, P. E., see BESSO, Z.
WEST, T. S., see BELCHER, R.

BOOK REVIEWS

Analytical Methods Committee of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists, *Bibliography of Standard Tentative and Recommended or Recognised Methods of Analysis*, Cambridge, 1951 103
F. BURRIEL MARTÍ, F. LUCENA CONDE

Y S. ARRIBAS JIMENO, *Química Analítica Cualitativa*, Madrid, 1952 482
G. CHARLOT ET R. GAUGUIN, *Dosages Colorimétriques*, Paris, 1952 . 102
C. DUVAL, *Manipulations de Chimie*, Paris, 1951 104
W. FISCHER, *Ausführung Qualitativer Analysen Anorganischer Stoffe* (W. BILTZ) 103
Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, System-Nummer 3, 17, 27, 41, 68, Weinheim-Bergstrasse, 1951 . . . 481
H. GUERIN, *Traité des Manipulations et d'Analyse des Gaz*, Paris, 1951 290
F KLAGES, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Berlin, 1952 594
F. X. MAYER, UND A. LUSZCZAK, *Absorptions-Spektralanalyse*, Berlin, 1951 101
A. ET C. MEURICE, *Cours d'Analyse des Produits des Industries Chimiques. I. Les Industries Minérales*, Paris, 1949 594
P. PASCAL, *Chimie Générale*, Tome III: *L'Individu Physico-Chimique*, Paris, 1951 101
W. G. Pye Co. Ltd, *Catalogue*, Cambridge, 1952 482
F. SCHNEIDER, *Qualitative Organic Microanalysis*, New York, 1947 480
Unicam Instruments, *Catalogue*, Cambridge, 1952 482
L. VELLUZ, *Substances Naturelles de Synthèse*. Vol. I, II, III, Paris, 1951 386
L. VELLUZ, *Méthodes et Réactions de l'Analyse Organique*, Paris, 1952 480

COMMUNICATIONS

Analytical Section of the International Union of Pure and Applied Chemistry 196
International Congress of Analytical Chemistry, Oxford, 1952 . . . 95
Midlands Society for Analytical Chemistry 201
Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists 385, 476, 592